# ВЕЩЕСТВЕННЫЙ СОСТАВ ФОСФОРИТОВ

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ И ГЕОФИЗИКИ
МЕЖДУВЕДОМСТВЕННАЯ КОМИССИЯ ПО КООРДИНАЦИИ РАБОТ
В ОБЛАСТИ ПОИСКОВ ФОСФОРИТОВ И КАЛИЙНЫХ СОЛЕЙ
НА ТЕРРИТОРИИ СИБИРИ И ДАЛЬНЕГО ВОСТОКА
ОТДЕЛЕНИЕ ГЕОЛОГИИ, ГЕОФИЗИКИ И ГЕОХИМИИ
МЕЖДУВЕДОМСТВЕННЫЙ ЛИТОЛОГИЧЕСКИЙ КОМИТЕТ
СЕКЦИЯ ЛИТОЛОГИИ ФОСФОРИТОНОСНЫХ И ГАЛОГЕННЫХ ФОРМАЦИЙ

# ВЕЩЕСТВЕННЫЙ СОСТАВ ФОСФОРИТОВ

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
Новосибирск·1979

УДК 553.64 : (552.1 + 553.2 + 550.4 + 549.753.1 + 631.85)

Рассмотрены вопросы минералогии, петрографии, геохимии, технологии переработки фосфоритов. В статьях развиваются некоторые новые концепции изучения вещественного состава фосфоритов, принципов типизации фосфоритных руд, минералогической природы фосфатов кальция фосфоритов, состава и образования океанских фосфоритов, распределения редких элементов в фосфоритах различных генетических групп и др., дается характеристика основных промышленных фосфоритов СССР и ряда зарубежных стран.

Сборник рассчитан на геологов, интересующихся вопросами состава и генезиса осадочных образований.

Редколлегия:
академик *А. Л. Яншин, Ю. Н. Занин* (отв. редактор),
*А. С. Соколов*

В $\frac{20801-807}{055(02)-79}$ 213.79.1904040000.

© Издательство «Наука», 1979.

## ПРЕДИСЛОВИЕ

В последние годы изучению вещественного состава фосфоритов в нашей стране уделялось значительное внимание. Это изучение проводилось в нескольких направлениях: исследование вещественного состава и типизация фосфоритовых руд конкретных месторождений, в первую очередь подлежащих промышленному освоению; выявление специфических черт вещественного состава важнейших геолого-генетических типов фосфоритов; распределение в фосфоритах акцессорных элементов; исследование ультрамикроструктур фосфоритов с помощью электронного и сканирующего микроскопов; проведение экспериментальных работ по преобразованию фосфоритов в условиях воздействия факторов выветривания и катагенеза.

Небывалое ранее развитие получили работы по кристаллохимии кальцевых фосфатов группы апатита, как с помощью традиционных, так и новых методов исследования — рентгеновского, термического, ИК-спектроскопии электронного парамагнитного резонанса, ядерного магнитного резонанса и др.

Итоги современного состояния знаний по вещественному составу фосфоритов были подведены на Всесоюзном семинаре по этому вопросу, состоявшемся в мае 1977 г. в Новосибирске, по материалам которого и составлен настоящий сборник. Однако здесь представлена лишь часть статей, другая часть будет опубликована в книге «Исследование фосфатов кальция физическими методами» (в печати).

# ОСНОВНЫЕ ПРОБЛЕМЫ ИЗУЧЕНИЯ ВЕЩЕСТВЕННОГО СОСТАВА ФОСФОРИТОВ

*А. С. СОКОЛОВ*
*ГИГХС, Люберцы*

Изучение вещественного состава фосфоритов — один из разделов фосфатной геологии, имеющий существенное значение для развития фосфатно-сырьевой базы, которая в последние годы приобрела значение важной народнохозяйственной проблемы. Связано это с принятым курсом химизации сельского хозяйства, потребовавшим крутого роста производства минеральных удобрений, особенно фосфорных. Для реализации этой задачи необходимо резко увеличить ресурсы агрономических руд, и в Директивах XXIV съезда КПСС по пятилетнему плану развития народного хозяйства СССР на 1971—1975 годы была дана установка «усилить разведку на... сырье для производства минеральных удобрений, особенно фосфатных» (Директивы..., 1971, с. 253).

Прошедшая девятая пятилетка ознаменовалась значительным увеличением объемов геологоразведочных работ на фосфаты, которые сопровождались расширением и углублением исследований по обогащению и технологии переработки фосфатных руд. В результате был разведан и подготовлен к освоению ряд новых месторождений: Коашвинское, Тоолсе, Ошурковское, Чилисайское, бассейна Каратау и др. Общий прирост запасов превысил 400 млн. т $P_2O_5$ и разведанные запасы фосфатных руд количественно обеспечивают потребности на ближайшую перспективу.

Однако, решая проблему увеличения разведанных запасов, у нас несколько отстали поисковые работы на фосфаты. Новых месторождений в последние годы открыто мало. В разведку вовлекались все более бедные руды, составившие значительную часть прироста запасов. А эти руды, особенно фосфоритные, не только бедные, но и весьма трудно обогатимые, низкосортные. Чтобы сделать их пригодными для использования, были проведены большие исследования по глубокому и нередко сложному их обогащению и технологической переработке, однако степень извлечения фосфатов, качество получаемого из них сырья и удобрений невысокие и показатели экономики фосфатной промышленности существенно ухудшаются. Поэтому проблема фосфатно-сырьевой базы остается у нас еще не решенной, и XXV съезд КПСС в Основных направлениях развития народного хозяйства СССР на 1976—1980 годы обязал «усилить разведку... сырья для... производства минеральных удобрений» (Основные направления..., 1976, с. 183).

В дальнейших работах по фосфатам первоочередными задачами представляются: 1) значительное усиление и расширение поисковых работ, особенно на богатые и качественные руды; 2) углубление и усиление исследований по совершенствованию и разработке новых процессов обогащения и технологии переработки фосфатных руд. Для указанных, а практически для любого направления изучения фосфатных руд и месторождений одним из важнейших условий является детальное исследование их вещественного состава.

Термин «вещественный состав», сравнительно недавно, но уже прочно вошедший в научно-технический лексикон, ясного определения пока не имеет. Часто его трактуют как совокупность характеристик минерального сырья, необходимых для оценки его обогатимости и технологии переработки. Это, конечно, одна из важнейших сторон вещественного состава, но содержание его исследований, их направленность представляются гораздо шире и включают, кроме технологических, также чисто минералогические и геолого-генетические задачи. Именно в таком плане составлена, например, монография А. И. Смирнова (1972), представляющая на сегодня наиболее полный труд по вещественному составу фосфоритов.

Таким образом, в проблеме изучения вещественного состава фосфоритов можно выделить три основных направления: минералогическое, геолого-генетическое и технологическое.

Минералогическое направление в изучении вещественного состава фосфоритов заключается прежде всего в диагностике и изучении слагающих их минералов. Традиционные химические, петрографические, гранулометрические анализы, хотя и остаются главными при изучении фосфоритов, но они не дают возможности проникновения в глубь структуры минералов, и для этой цели особое значение имеют физические и физико-химические методы, которым уделяется все большее внимание при изучении вещественного состава фосфоритов.

Одним из основных вопросов минералогии фосфоритов является минералогия фосфатного вещества, которое практически у всех фосфоритов имеет кристаллическую решетку апатита. Последняя, как известно, исключительно «податлива» к внедрению различных ионов. Этим и обусловлено огромное многообразие разновидностей апатита, отдельным представителям которых придано значение самостоятельных минералов. К сожалению, в их названиях изобилуют синонимы и весьма серьезная терминологическая путаница.

Иногда эта «податливость» апатита приводит к изоморфизму и проявляется очень важными в практическом отношении результатами. Так, хибинский фторапатит характеризуется довольно высоким и постоянным содержанием стронция и редких земель (Мелентьев и др., 1977), концентрация которых, учитывая масштабы Хибин, приобретает особое значение.

В фосфатном веществе фосфоритов изоморфизм проявляется не менее многообразно, но имеет свою специфику. Здесь, пожалуй, главным является вопрос, касающийся вхождения в молекулу апатита углерода. Этот вопрос имеет длительную историю.

Сначала — еще во времена исследований Я. В. Самойлова, В. Н. Чирвинского, А. Д. Архангельского, а позднее в работах А. В. Казакова, Г. И. Бушинского — основная дискуссия развертывалась о том, является ли карбонат тончайшей, может быть адсорбированной, но все же примесью в фосфатном веществе (Казаков, 1937; Соймонова, Слудская, 1939) или же углекислота входит в молекулу фосфата. Применение термического, рентгеноструктурного и других методов исследований позволило утвердиться последней концепции.

Затем начался новый этап дискуссии, не завершившейся и в настоящее время, — о сущности, да и о названиях тех разновидностей фосфата, которые обусловлены характером и разным количеством изоморфно входящего в них углерода. Получили широкое распространение далеко не всегда определенные по своему существу, а иногда и противоречивые названия фосфатных минералов: франколит, штаффелит, подолит, курскит, даллит, колофанит, гроднолит и др. Широко известны также вариации названий, отражающие химический состав этих минералов. И одна из актуальных задач фосфатной геологии — упорядочение терминологии фосфатных минералов.

В середине 50-х годов определенную систему в минералогию фосфатного вещества попытался внести Г. И. Бушинский (1952, 1954, 1956). Обработав многочисленные химические анализы и учтя данные минералого-петрографических исследований, он предложил выделять пять наиболее распространенных минералов фосфатов кальция: фторапатит, гидроксилапатит, карбонатапатит, франколит и курскит, причем для фосфоритов наиболее характерны два последних — курскит для желваковых и франколит для микрозернистых.

Однако как прежние химические данные, так и более новые, а главное все расширяющиеся исследования с помощью физических методов показали, что минералогия фосфатов фосфоритов гораздо более многообразная, чем это представил Г. И. Бушинский. В частности, его попытки установить строго определенный состав курскита и франколита не подтвердились. За рубежом также предпринимались попытки упорядочения терминологии фосфатных минералов группы апатита. Большое внимание этому уделил Д. МакКоннелл (McConnell, 1973).

Еще в начале 50-х годов Б. М. Масленников и Ф. А. Кавицкая (1956), а затем и многие другие отчетливо показали широкую изменчивость и зависимость параметра $a$ решетки от содержания $CO_2$. А. И. Смирнов (1972) и другие проследили соответствующее постепенное изменение и других физических свойств — показателя преломления, удельного веса. Все это заставляет признать гораздо большее многообразие и сложность минералогии фосфатного вещества фосфоритов.

Обстоятельная статья о природе фосфатного вещества фосфоритов опубликована В. З. Блисковским (1976). К сожалению, он тоже проблему сложных и многообразных замещений в фосфате снова свел практически к одной углекислоте, считая, что любой фосфорит найдет себе место в его изоморфном ряду фторапатит — курскит, который обозначается им теперь уже совсем расплывчатым понятием «франколит».

Конечно, в минералогии фосфатов фосфоритов замещение фосфора углеродом имеет первостепенное значение, но немаловажную, а иногда и определяющую роль в формировании разновидностей фосфатов и их свойств играют и другие изоморфные замещения, в частности гидроксильная группа. Интересные результаты получены Р. Г. Кнубовец, Л. Д. Кисловским (1975), а для фосфатов коры выветривания — В. Н. Столповской, Д. К. Архипенко и Ю. Н. Заниным (1975). Исследования этих авторов, кроме того, свидетельствуют о тех больших возможностях для выяснения анионных и катионных замещений, которые открывает метод инфракрасной спектроскопии. Изучение этим методом фторкарбонатапатитов еще раз подтвердило вхождение карбонат-ионов в структуру фосфата и, кроме того, показало два различных способа этого замещения. Но особенно важным явилось установление водородной связи OH...F, существенно влияющей на свойства минерала — повышение показателя преломления и параметра $a$ решетки, снижение растворимости, укрупнение кристаллов и даже улучшение их флотационных свойств, так как эта связь активизирует адсорбцию реагента на поверхности минерала.

Р. Г. Кнубовец и Л. Д. Кисловский (1975) сделали очень интересный вывод о том, что водородная связь, направленная вдоль гексагональной оси апатита,— это важный фактор роста кристалла, и что отсутствие этой связи в фосфатах, слабо измененных гипергенными процессами, возможно, является одной из причин их исключительной микрокристалличности, которая хорошо известна и так осложняет минералогические исследования фосфоритов.

Эта их микрокристалличность заставляет все чаще обращаться к электронной микроскопии. В последние годы появляется все больше данных по электронно-микроскопическому исследованию фосфоритов,

сделаны первые обобщения, в частности, о различии микроструктур и габитуса кристалликов фосфата у фосфоритов разных литогенетических типов (Миртов и др., 1976; Занин, 1975; Шмелькова, Демина, 1976; и др.). Но возможности электронно-микроскопических исследований фосфоритов гораздо бо́льшие, и они еще далеко не исчерпаны. Кроме изучения микроструктур, исследования необходимо направить на выяснение характера контактов микрозерен, на изучение микровключений, использование микроанализатора для определения химического состава микрозон и т. п. Электронно-микроскопические исследования должны стать неотъемлемой частью каждой работы по вещественному составу фосфоритов.

Второе очень интересное направление в изучении вещества фосфоритов — геолого-генетическое. Здесь, конечно, еще много нерешенных проблем. Многие исследователи считают, что в минералогии фосфата фосфоритов непосредственно отражены условия их образования. Так, А. И. Смирнов (1964) полагает, что фосфориты глауконитовых формаций осаждались из вод, обогащенных углекислотой, и поэтому фосфатное вещество их также богато ею и представлено курскитом. В терригенно-карбонатных же и еще более в кремнисто-доломитовых формациях фосфоритообразование происходило в условиях невысокой концентрации углекислоты, в связи с чем и в решетке фосфата углерода гораздо меньше образовывался так называемый франколит.

Это как будто бы логичное положение не воспринято единодушно. В. З. Блисковский (1976), например, считает, что первоначально осаждающий фосфат был во всех случаях одинаков и имел состав курскита, а все те различия в замещении фосфора углеродом, которые ныне наблюдаются у фосфоритов,— следствие эпигенетических преобразований. Полностью разделяя важное значение вторичных преобразований фосфатов в процессе ката-, мета-, и гипергенеза, вместе с тем трудно согласиться с представлением об изначально одинаковом составе фосфата всех фосфоритов. Ведь в таком случае ставятся под сомнение литогенетические типы фосфоритов.

Эти неясности возникают потому, что, к сожалению, выполнено очень мало исследований по преобразованию фосфоритов при их литификации в стадию катагенеза. Во многих работах авторы прямо исходят из того, что те фосфориты, которые мы наблюдаем, полностью отражают их первичный характер, сформированный в стадии седименто- и диагенеза. Это, несомненно, не так, и нами уже подчеркивалась необходимость специального изучения преобразований структуры и состава фосфата при литификации фосфоритов (Соколов, 1976). Такое преобразование, в частности, ясно направлено на переход от более карбонатных разностей фторкарбонатапатита к менее карбонатным, вплоть до фторапатита, и сопровождается минеральным новообразованием за счет вытесняемых продуктов. Конкретно это впервые отметила Н. А. Красильникова (1963) на примере фосфоритов Белкинского месторождения, которые содержат сравнительно много флюорита, а их фосфат ближе других стоит к фторапатиту.

В ряду подобных фосфатов рядом с белкинскими стоят метаморфизованные разности месторождения Чулактау. Тщательные исследования последних показали (Шенна, 1972), что флюорит в них — довольно распространенный минерал, что количество его закономерно возрастает с усилением метаморфизма и что он так же, как это было установлено Н. А. Красильниковой для Белкинского месторождения, является продуктом преобразования фторкарбонатапатита во фторапатит, флюорит и кальцит.

Для решения генетических задач фосфатной геологии весьма перспективным представляется изучение геохимии изотопов. Для фосфоритов это прежде всего изучение вариаций стабильных изотопов кисло-

рода, углерода, серы и др. Первая попытка изучить изотопный состав серы, входящей в фосфат фосфоритов разного возраста и разных литогенетических типов, была предпринята В. А. Гриненко с коллегами (Гриненко и др., 1976). Определив изотопный состав серы фосфатов, они сопоставили его с составом серы синхронных океанических вод, установленным по соответствующим эвапоритам, полагая, что изотопный состав серы должен быть идентичным, поскольку она захватывается фосфатом из донных вод. В большинстве случаев это соответствие подтвердилось, но выявились и некоторые расхождения, в частности, для пермских фосфоритов. Следует, однако, заметить, что как раз пермские эвапориты содержат особенно легкую серу, что связано с усиленным питанием пермских бассейнов континентальными водами (Виноградов, 1975; Жарков, 1974).

В технологическом направлении в изучении вещества фосфоритов выделяются (Блисковский, 1975) два подраздела: обогатительная минералогия и техническая. По обогатительной минералогии накоплен сравнительно большой опыт, разработана специальная методика исследований (Смирнов и др., 1971; Блисковский, 1975); техническая же минералогия, имеющая задачей изучение руд и концентратов для химической и металлургической их переработки, разработана слабее.

Для технологического изучения вещества фосфоритов особенно важное значение приобретают минералогия, текстурно-структурные особенности и физико-химические свойства прочих нефосфатных минералов и прежде всего тех, которые образуют вредные примеси. Первостепенную роль играют железосодержащие минералы фосфоритов — гидроокисные, глауконит, пирит и др. При изучении фосфоритных руд, к сожалению, нередко ограничиваются химическими анализами, а минералогия железосодержащих компонентов охарактеризовывается еще недостаточно. Между тем разные минеральные формы железа весьма различны по своей вредности.

Давно известно, что высокой железистостью отличаются желваковые фосфориты, и это до сих пор пока остается главным препятствием к их использованию для химической переработки на удобрения. Микрозернистые фосфориты, например каратауские, наоборот, имеют невысокое содержание железа. Еще более благоприятными в этом отношении всегда представлялись зернистые фосфориты Флориды и Аравийско-Африканской провинции.

Однако среди последних имеются отклонения. Так, при нашем изучении зернистых фосфоритов месторождения Тамагелель (Республика Мали) выявилась тончайшая пиритная импрегнация фосфатных зерен. Чем лучше зерна этих фосфоритов очищены от глинисто-мергелистой вмещающей породы, чем выше в концентрате поднимается содержание $P_2O_5$, тем более железистым он становится. Аналогичное явление наблюдается в фосфоритах одного из крупнейших месторождений АРЕ — Абу-Тартур.

Высокожелезистыми фосфоритами характеризуются некоторые месторождения в Прибалтике (Тоолсе, Азери). В них тончайшая пиритная (может быть, мельниковитная) пыль пропитывает фосфатную ракушку, и механическими приемами она не удаляется.

Из других вредных минералов фосфоритных руд особо должны быть отмечены карбонаты. Большие технологические трудности создает магний. Как карбонаты, так и полуторные окислы вызывают повышенный расход кислоты при сернокислотной переработке, что снижает экономичность, качество получаемых удобрений и усложняет технологический процесс. Поэтому знание вещественного состава фосфатного сырья для технологической переработки имеет не меньшее значение, чем для обогащения фосфоритов.

Следует отметить, что примеси в фосфоритах имеют не только вредное значение, но могут приобретать роль попутных полезных компонентов, в связи с этим необходимо более глубокое комплексное изучение вещественного состава фосфоритов.

Геолого-технологические исследования фосфоритных руд начинаются на месторождении, где сначала устанавливаются природные разновидности руд, отбираются пробы. Они исследуются в лабораториях, и в итоге выделяются геолого-технологические или промышленные типы руд. Их геометризация и характеристика являются основой для проектирования добычных, обогатительных и технологических комплексов. В этом многоступенчатом и очень важном процессе типизации руд стержневое значение имеет изучение их вещественного состава, и это, пожалуй, его главное научно-прикладное назначение.

Таким образом, в проблеме изучения вещества фосфоритов стоят большие и важные задачи. Это лишь один из разделов фосфатной геологии, развивающейся в последние годы особенно интенсивно и характеризующейся значительными теоретическими и практическими достижениями.

## ЛИТЕРАТУРА


**Блисковский В. З.** Обогатительная минералогия руд — самостоятельный раздел минералогической науки.— В кн.: Вещественный состав фосфоритных руд. М., 1975, с. 3—29.

**Блисковский В. З.** О курските и франколите.— «Литология и полезные ископаемые», 1976, № 3, с. 75—84.

**Бушинский Г. И.** Апатит, фосфорит, вивианит. М., Изд-во АН СССР, 1952. 90 с.

**Бушинский Г. И.** О минералогии и классификации фосфоритов в связи с использованием их в сельском хозяйстве.— «Изв. АН СССР. Серия геол.», 1954, № 1, с. 3—12.

**Бушинский Г. И.** Фосфаты кальция фосфоритов.— В кн.: Вопросы геологии агрономических руд. М., Изд-во АН СССР, 1956, с. 49—64.

**Виноградов В. И.** Роль осадочного цикла в геохимии изотопов серы.— Автореф. докт. дис., М., 1975. 41 с.

**Гриненко В. А., Блисковский В. З., Мигдисов А. А., Савина Л. И.** Изотопный состав серы и углерода в фосфоритах.— В кн.: Шестой всесоюзный симпозиум по геохимии стабильных изотопов. Тезисы докладов. М., 1976, с. 13—14.

**Директивы** XXIV съезда КПСС по пятилетнему плану развития народного хозяйства СССР на 1971—1975 годы.— В кн.: Материалы XXIV съезда КПСС. М., Изд-во полит. лит., 1971, с. 235—301.

**Жарков М. А.** Палеозойские соленосные формации мира. М., «Недра», 1974. 391 с.

**Занин Ю. Н.** Вещественный состав фосфатоносных кор выветривания и связанных с ними месторождений фосфатов. Новосибирск, «Наука», 1975. 209 с.

**Казаков А. В.** Химическая природа фосфатного вещества фосфоритов и их генезис.— «Труды НИУИФ», 1937, вып. 139, с. 3—73.

**Кнубовец Р. Г., Кисловский Л. Д.** Исследование анионных замещений в апатитах методом инфракрасной спектроскопии.— В кн.: Физика апатита. Новосибирск, «Наука», 1975, с. 63—89.

**Красильникова Н. А.** О флюорите в фосфоритах.— «Литология и полезные ископаемые», 1963, № 3, с. 141—144.

**Кривопуцкая Л. М., Григорьева Т. Н., Занин Ю. Н.** Исследование микроискажений апатитов различного генезиса методом рентгеновского анализа структуры.— В кн.: Спектроскопия и рентгенография минералов. Новосибирск, «Наука», 1975, с. 63—68.

**Масленников Б. М., Кавицкая Ф. А.** О фосфатном веществе фосфоритов.— «Докл. АН СССР», 1956, т. 109, № 5, с. 990—992.

**Мелентьев Б. Н., Делицын Л. М., Каменев Е. А., Минаков Ф. В.** Количественный минеральный состав руд и пород апатитовых месторождений Хибинского массива.— «Докл. АН СССР», 1977, т. 232, № 5, с. 1181—1184.

**Миртов Ю. В., Красильникова Н. А., Чиркин А. Н.** Ультрамикрокристаллическое строение основных типов фосфоритов.— «Литология и полезные ископаемые», 1976, № 1, с. 109—120.

**Основные** направления развития народного хозяйства СССР на 1976—1980 годы.— В кн.: Материалы XXV съезда КПСС. М., Изд-во полит. лит., 1976, с. 159—238.

**Смирнов А. И.** Особенности формирования различных типов морских фосфоритов.— «Литология и полезные ископаемые», 1964, № 5, с. 96—104.

**Смирнов А. И.** Вещественный состав и условия формирования основных типов фосфоритов. М., «Недра», 1972. 96 с.

**Смирнов А. И., Фридман Н. Г.** Методика изучения вещественного состава фосфоритных руд для технологических целей.— В кн.: Геология, добыча и переработка горнохимического сырья. Ч. I. М., 1971, с. 101—117.

**Соймочова О. Д., Слудская Н. Н.** Рентгенографическое изучение фосфоритов СССР.— В кн.: Агрономические руды СССР. Т. 5. М., 1939, с. 101—106.

**Соколов А. С.** Литология фосфоритоносных отложений — главный путь установления закономерностей образования и размещения фосфоритов.— В кн.: Литология фосфоритоносных отложений. М., «Наука», 1976, с. 3—12.

**Столповская В. Н., Архипенко Д. К., Занин Ю. Н.** Инфракрасные спектры природных карбонатсодержащих апатитов из фосфоритов формации коры выветривания.— В кн.: Спектроскопия и рентгенография минералов. Новосибирск, «Наука», 1975, с. 36—44.

**Шеина Н. П.** Вещественный состав фосфоритов месторождения Чулактау и его значение в процессе переработки фосфорного сырья (Малый Каратау). Автореф. канд. дис. Алма-Ата, 1972, с. 19.

**Шмелькова Ю. Ф., Демина Л. С.** Микроструктуры карстовых фосфоритов Алтае-Саянской области.— В кн.: Литология фосфоритоносных отложений. М., «Наука», 1976, с. 159—161.

**McConnell D.** Apatite, its crystal chemistry, mineralogy, utilization and geologic and biologic occurences. Wien — New York, Springer — Verlag, 1973. 111 p.

## ПРИНЦИПЫ ТИПИЗАЦИИ ФОСФОРИТНЫХ РУД

*Н. А. КРАСИЛЬНИКОВА*

*ГИГХС, Люберцы*

При изучении вещественного состава и технологических свойств фосфоритных руд, как, впрочем, и руд других полезных ископаемых, большое значение имеет их типизация, т. е. способ ликвидации многообразия путем сведения к небольшому числу типов. Значение типизации и изучения вещественного состава типов руд определяется тем, что при этом выявляется изменчивость руды по площади и в разрезе месторождения и устанавливается возможность группировки руд в типы и разновидности по наиболее важным, характерным свойствам. Без типизации руд на месторождении всегда остается сомнение в правильности отбора проб для их изучения и, следовательно, в представительности полученных результатов изучения.

Типизация руд имеет важное экономическое значение, способствует рациональному выбору технологии обогащения и переработки, а значит, экономии материальных ресурсов, снижению себестоимости продукта обогащения и улучшению его качества. Выделение типов руд и их детальная, полноценная характеристика — это главный результат изучения вещественного состава руд месторождения.

К настоящему времени типизация фосфоритных руд проведена для таких месторождений, как Аксай, Джанатас, Кокджон, Коксу в Каратауском бассейне, Кингисеппское, Тоолсе в Прибалтийском бассейне, Егорьевское, Вятско-Камское, Чилисайское, Телекское и другие. Накопленный опыт позволяет подвести некоторые итоги и наметить основные принципы выделения типов фосфоритных руд.

Рассмотрим результаты исследований типов руд по основным группам месторождений.

### МЕСТОРОЖДЕНИЯ МИКРОЗЕРНИСТЫХ ФОСФОРИТНЫХ РУД

Для всех основных месторождений Каратауского бассейна проведено выделение типов руд и подробное их изучение. Исследования проводились под руководством Б. М. Гиммельфарба, А. И. Смирнова и А. М. Тушиной и подробно освещены в литературе (Гиммельфарб и др., 1962, 1969; Смирнов, 1959). В этих работах при типизации фосфорит-

Таблица 1

**Типы руд в Каратауском фосфоритоносном бассейне. Микрозернистая фосфоритная руда (Гиммельфарб и др., 1969)**

| Тип руды | Содержание, % | | | | Направление использования |
|---|---|---|---|---|---|
| | $P_2O_5$ | нераст. ост. | $CO_2$ | MgO | |
| Высококачественный | 28—30 | 10—11 | 7 | 2,0 | Экстракция |
| Карбонатный | 24—27 | 7—15 | 7—10 | 2,0—4,0 | Обогащение, экстракция |
| Карбонатно-кремнистый | 22—27 | 8—22 | 5—9 | 2,0—4,5 | Электротермия |
| Пелитоморфно-кремнистый | 25—27 | 15—18 | 5—7 | 2,0—3,5 | » |
| Метаморфизованный | 25—26 | 12—13 | 6—8 | 2,7—3,3 | — |
| Кремнисто-сланцевый | 16—18 | 37—40 | 2—5 | 1,0—2,0 | Обогащение, экстракция |

ных руд учитывалось строение фосфоритного пласта, изменчивость его состава по содержанию полезного компонента и вредных примесей. Изучение минерального и химического состава руд позволило по их однородности выделить природные или геологические типы руд. В основе выделения фосфоритной руды и ее типов лежат кондиции — условное установление количества полезного и вредного компонентов. На месторождениях Каратауского бассейна выделяются следующие типы руд (табл. 1).

Как видим, первые три типа руд сгруппированы по химико-минеральному составу. Однако в трех последних типах учитываются и другие особенности руд: пелитоморфно-кремнистый тип характеризуется не только преобладанием в примеси кремнистого материала, но и текстурно-структурными особенностями, состоящими в наличии пелитоморфной примеси кремнезема внутри фосфатных образований, что создает большие трудности для отделения этих минералов друг от друга. Кремнисто-сланцевый тип руды также выделен с учетом текстуры. Тип метаморфизованной руды выделяется не по составу, а по структурным особенностям, возникшим в результате метаморфизма, который значительно изменил характер минералов, их взаимосвязи и, следовательно, технологические свойства руды.

Следует отметить, что высококачественные руды распространены на месторождениях Каратау лишь в верхней части залежей и их образование тесно связано с процессами выветривания.

Сложность химико-минерального состава, разнообразие форм связи минералов в микрозернистых фосфоритных рудах предопределило различное направление использования этого сырья, а проведенные исследования по типизации руд позволили рационализировать их использование (Тушина, Наливкина, 1974). А. М. Тушина с учетом технологии обогащения и переработки выделяет основные геолого-промышленные типы руд: 1) на кислотную переработку без обогащения, 2) на обогащение и затем на кислотную переработку и 3) на производство желтого фосфора электротермическим способом. Это разделение основывается на требованиях промышленности, которые в зависимости от технологической изученности и прогресса в технологии обогащения и переработки существенно меняются. Так, например, до 1975 г. промышленность минеральных удобрений могла кислотным способом перерабатывать фосфатное сырье Каратау лишь при условии содержания в нем $P_2O_5$ не менее 28,0%, MgO не более 2,2%, $CO_2$ не более 6%. В настоящее время найдено технологическое решение производства аммофоса из фосфоритной руды Каратау, содержащей 24,5% $P_2O_5$ и 3—4% MgO (Алешин и др., 1976).

## МЕСТОРОЖДЕНИЯ ЖЕЛВАКОВЫХ ФОСФОРИТНЫХ РУД

Типы руд на месторождениях желваковых фосфоритов изучались А. А. Крестовым (Чилисайское), Г. А. Гапеевой (Вятско-Камское, Егорьевское), Ю. Ф. Шмельковой (Егорьевское). На этих месторождениях руды разделяются по литологическому составу (желвачно-галечные, желвачно-галечные с плитой, желвачные), а также по степени выветривания. Природные типы фосфоритных руд различаются по химико-минералогическому составу с учетом названных классификаций.

Геолого-промышленные типы руд на месторождениях желваковых фосфоритов выделяются с учетом требований к ним производства концентрированных удобрений.

При изучении фосфоритных руд на Чилисайском месторождении А. А. Крестов пришел к заключению о том, что, несмотря на значительную изменчивость в руде содержания вредных примесей ($CO_2$ и $Fe_2O_3$), целесообразно выделить один геолого-промышленный тип фосфоритной руды, который четко подразделяется им на несколько разновидностей в зависимости от содержания вредных компонентов (табл. 2). В данном

Таблица 2

**Классификация желваковой фосфоритной руды Чилисайского месторождения (по А. А. Крестову)**

| Разновидность руды | Содержание, % | | | Флотоконцентрат | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | Содержание, % | | Извлечение $P_2O_5$, % |
| | $P_2O_5$ | $Fe_2O_3$ | $CO_2$ | $P_2O_5$ | $Fe_2O_3$ | |
| Слабожелезистая | 10,9 | 3,0 | 3,5 | 23,9—25,2 | 1,99 | 88—91 |
| Железистая | 10,6 | >3,0 | 3,5 | 23,8 | 2,2—2,3 | 88—89 |
| Карбонатная | 10,8 | <3,0 | >3,5 | 23,8 | 1,6—1,9 | 84—89 |
| Карбонатно-железистая | 10,0 | ⩾3,0 | ⩾3,5 | 22,7 | 2,39 | 93,8 |

случае геолого-промышленный тип фосфоритной руды представляет собой усредненную руду из всех геолого-промышленных разновидностей, развитых на месторождении. Важно отметить, что при разработке проекта строительства Чилисайского фосфоритного рудника была учтена типизация руд и предусмотрено проведение усреднения руды, для чего планируется такое заложение карьеров, чтобы в них добывались руды различных разновидностей, которые затем на складах усредняются.

Типизация руд Чилисайского и других месторождений желваковых фосфоритов проведена на основании изучения исходной руды. Однако, несмотря на тесную взаимосвязь качества исходной руды и фосфоритного желвакового концентрата (так называемый мытый концентрат), нам представляется весьма важным тщательное исследование продуктивного класса (+0,5 мм), т. е. мытого концентрата — основного объекта глубокого обогащения.

## МЕСТОРОЖДЕНИЯ РАКУШЕЧНЫХ ФОСФОРИТОВ

Интересные работы проведены по типизации ракушечных фосфоритных руд, развитых на месторождениях Прибалтийского фосфоритоносного бассейна (Тушина, Наливкина, 1974). При выделении геологических (природных) типов руд учитывается строение геологического разреза фосфоритовой пачки, химический, минеральный и гранулометрический состав руды. Геолого-промышленные типы выделяются с учетом обогатимости. Примерно по единой методике проведена типизация руд на месторождениях Кингисеппском, Тоолсе, Нарва, Азери. Выделены типы и разновидности ракушечной фосфоритной руды (табл. 3).

Таблица 3

**Типы и разновидности фосфоритных руд на месторождениях Прибалтийского бассейна (по А. И. Наливкиной)**

А. Месторождения центральной части бассейна
Детрито-доломитовый тип руды

| Кингисеппское | | | | | Нарва | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Разновидность руды | Руда, % | | | Флотоконцентрат, % | Разновидность руды | Руда, % | | | Флотоконцентрат, % | |
| | $P_2O_5$ | MgO | нераст. ост. | $P_2O_5$ | | $P_2O_5$ | MgO | нераст. ост. | $P_2O_5$ | MgO |
| Малокарбонатная | 6,36 | 0,41 | 78,5 | 30 | Кремнистая | 3—5 | 0,5—1,0 | 65—70 | 23 | 2,1 |
| Карбонатная | 5,97 | 1,02 | 77,3 | 25—29 | Карбонатная | 5—12 | 0,5—2,0 | 61—84 | 24—25 | 1,3—2,8 |
| Сильнокарбонатная | 5,17 | 1,97 | 76,3 | 19—22 | Сильнокарбонатная | 7—10 | 1,0—2,5 | 60—85 | 19—22 | 5,7 |
| Высокомагнезиальная | 4,57 | 2,54 | 74,6 | 19 | | | | | | |

Б. Месторождения западной части бассейна
Ракушечно-детритовый тип руды

| Тоолсе | | | | | | Азери | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Разновидность руды | Руда, % | | | Флотоконцентрат, % | | Разновидность руды | Руда, % | | | Флотоконцентрат, % | |
| | $P_2O_5$ | $Fe_2O_3$ | нераст. ост. | $P_2O_5$ | $Fe_2O_3$ | | $P_2O_5$ | $Fe_2O_3$ | нераст. ост. | $P_2O_5$ | $Fe_2O_3$ |
| Кремнистая | 8—14 | 1,5—2,0 | 60—70 | 29 | 2,5 | Железистая | 7—9 | 2,0 | до 70 | 25 | 3,5 |
| Высококремнистая | 4—8 | 1—1,5 | >70 | 18 | — | Высокожелезистая | 4—7 | >2,0 | до 90 | 25 | 4,5 |
| Железистая | 14 | >2 | 50—60 | 30 | 3,5 | | | | | | |
| Выветрелая | 4—16 | 1—2 | 50—70 | 25 | — | | | | | | |

В бассейне развито два геологических типа фосфоритных руд: детрито-доломитовый (в центральной части бассейна) и ракушечно-детритовый (в западной части), образование и распространение которых связано с фациальными условиями.

Рассмотрим влияние содержания вредных компонентов на типизацию руд. На месторождениях Прибалтийского бассейна развиты бедные ракушечные фосфориты, состоящие в основном из обломочных зерен кварца и обломков раковин оболид, сложенных фосфатом. В разных частях бассейна на разных месторождениях к этим основным компонентам примешивается тот или иной материал. Так, в центральной части бассейна (месторождения Кингисеппское, Нарва) в качестве таких примесей, влияющих на технологию обогащения, выступает доломит, хотя абсолютное количество его невелико (см. табл. 3), в западной части бассейна (месторождения Тоолсе, Азери) в составе примесей, оказывающих вредное влияние на обогащение и технологию переработки, доминируют минералы железа, хотя общее количество их невысокое (1—3% $Fe_2O_3$). В типизации руд, в определении геолого-промышленных типов и разновидностей руд решающее значение имели два компонента — MgO и $Fe_2O_3$, так как именно с ними были связаны решения разработки схемы обогащения (Цуцульковский и др., 1972). При повышении содержания MgO $\left(\text{при } \frac{MgO}{P_2O_5} > 0{,}12\right)$ в детрито-доломитовом типе обогащение руды не давало нужного эффекта и из выделенных сильнокарбонатной и высокомагнезиальной разновидностей (месторождения Кингисеппское, Нарва) практически не получалось флотоконцентрата, удовлетворяющего требованиям производства экстракционной фосфорной кислоты.

Не меньшее влияние оказывает повышение содержания железа в ракушечно-детритовом типе руды.

Как видно из приведенных материалов, при классификации фосфоритных руд различных месторождений содержание вредных примесей учитывается неравнозначно, что связано с особенностями этих руд, в том числе технологическими свойствами. Приведенные классификации типов руд (см. табл. 1—3) не выдержаны в отношении терминологии, в дальнейшем это может быть улучшено.

## МЕСТОРОЖДЕНИЯ ФОСФОРИТНЫХ РУД КОРЫ ВЫВЕТРИВАНИЯ

Для фосфоритов коры выветривания типизация руд проведена пока только для Телекского месторождения (Шмелькова, Демина, 1974). При выделении геолого-промышленных типов руд учтены минеральный и химический состав руд и их технологические свойства, а также возможность их геометризации. Выделено два типа руд — кремнисто-глинистый и карбонатно-кремнисто-глинистый, значительно различающиеся по минеральному составу и технологическим свойствам.

Мы кратко рассмотрели основные работы по типизации фосфоритных руд. Принципы выделения природных геологических и геолого-технологических (промышленных) типов руд в этих исследованиях близки, но не идентичны — все зависит от своеобразия руд каждого месторождения. Следует, однако, сказать, что пока недостаточно разработаны единые принципы типизации, критерии выделения типов и терминология. Целесообразны дальнейшие исследования в этом направлении.

В основе типизации руд как выявления однородности, естественно, лежит изучение изменчивости состава руды — химического (содержание полезного компонента — $P_2O_5$ и вредных примесей — $Fe_2O_3$, $CO_2$, MgO и др.), минерального и гранулометрического. Как правило, изменчивость

фосфоритных руд различных месторождений такова, что может оказать существенное влияние на технологический процесс обогащения и переработки на минеральные удобрения. Это вызывает необходимость усреднения руды или выделения промышленных типов, каждый из которых предопределяет либо область промышленного использования, либо технологию переработки.

Наглядным примером могут служить фосфоритные руды Каратауского бассейна, которые в зависимости от состава используются для получения экстракционной фосфорной кислоты, желтого фосфора или направляются на обогатительные фабрики (Тушина, 1974).

Основные закономерности распределения главных химических компонентов, а следовательно, минералов на площади и в разрезе месторождений фосфоритов объясняются в основном двумя факторами: 1) фациальным, обусловливающим изначальное распределение минералов в фосфоритном пласте и его частях и 2) выветриванием, изменяющим первоначальный состав породы.

Следовательно, при типизации руд фосфоритового месторождения следует использовать следующие закономерности изменения среднего химического состава фосфоритного пласта по простиранию и падению: 1) изменение содержания минералов и химических компонентов по простиранию, обусловленные фациальными причинами, и 2) изменение состава, обусловленное процессами выветривания фосфоритов.

В более ограниченном числе месторождений на типизацию руд влияет контактный метаморфизм. Так, на месторождении Чулактау развито два типа руд: кремнисто-карбонатный и метаморфизованный.

В основу выделения типов и разновидностей руд могут быть положены: а) геолого-генетические особенности, б) вещественный состав, в) технологические свойства.

Изучение геолого-генетических особенностей и вещественного состава руд позволяет выделить геологические (природные) типы и разновидности руд, охарактеризовать их, выяснить закономерности образования и размещения. Изучение технологии обогащения и переработки этих типов позволяет подойти к решению вопроса о геолого-промышленной однородности или неоднородности руды. Если природные типы руд, несмотря на определенные различия в составе, структуре и других свойствах, могут быть обогащены и переработаны по единой схеме, следует выделять единый геолого-промышленный тип фосфоритной руды. В случае необходимости усреднения руды для получения этого единого типа, очевидно, целесообразно выделить (и геометризовать) разновидности руды.

В таком случае под геолого-промышленным типом фосфоритной руды следует понимать такую классификационную единицу, которая отличается составом и по своим свойствам требует специфической схемы обогащения или переработки. Одним из условий выделения геолого-промышленного типа руды является обоснование возможности его селективной отработки. Геолого-промышленный тип руды может быть разделен на разновидности, каждая из которых характеризуется определенным вещественным составом и другими свойствами, но не требует иного, специфического способа обогащения или переработки.

Схематично можно нарисовать такую последовательность типизации руд:

исследование и изучение изменчивости состава фосфоритных руд по площади и по разрезу. Построение планов изменчивости руд по полезному ($P_2O_5$) и вредным компонентам ($MgO$, $CO_2$, $Fe_2O_3$ и др.);

выделение природных типов и разновидностей руд по литологическим особенностям, гранулометрии, химико-минералогическому составу. Изучение вещественного состава, геометризация типов и разновидностей руд;

отбор проб, характеризующих каждый природный тип и разновидность руд, изучение вещественного состава проб и их обогатимости или возможности переработки без обогащения;

анализ результатов исследований и выделение геолого-промышленных типов руд с учетом природных типов и их технологических свойств;

геометризация геолого-промышленных типов руд.

На каждой стадии изучения фосфоритного месторождения проведение типизации фосфоритных руд следует считать целесообразным. Наиболее полные данные по изменчивости состава руд, а следовательно, фактические данные для выделения геологических типов руд накапливаются в результате предварительной и детальной разведки, в процессе этих стадий проводятся, как правило, и технологические исследования. Следовательно, типизация фосфоритных руд наиболее полно освещается при предварительной и детальной разведке.

Следует также отметить, что в связи с прогрессом технологии обогащения и переработки даже и при эксплуатации месторождения встает необходимость дальнейшего изучения и типизации руд.

### ЛИТЕРАТУРА

**Алешин А. М., Борисов В. М., Кармышов В. Ф., Лыков М. В., Монтвилене А. Н.** Получение фосфорной кислоты и аммофоса из рядовой руды месторождения Каратау.— «Химическая промышленность», 1976, № 7, с. 510—512.

**Блисковский В. З.** Обогатительная минералогия руд — самостоятельный раздел минералогической науки.— В кн.: Вещественный состав фосфоритных руд. М., 1975, с 3—29. (Тр. ГИГХС, вып. 30).

**Гиммельфарб Б. М., Тушина А. М., Смирнов А. И., Маймистова Р. И.** Геологическое строение и типы руд фосфоритного месторождения Джанатас.— В кн.: Геология месторождений фосфоритов. М., 1962, с. 71—131. (Тр. ГИГХС, вып. 7).

**Гиммельфарб Б. М., Тушина А. М., Смирнов А. И., Маймистова Р. И. Усанова В. Г.** Вещественный состав и промышленные типы руд главнейших месторождений фосфоритов бассейна Каратау.— В кн.: Фосфориты Каратау. М., 1969, с. 37—124. (Тр. ГИГХС, вып. 13).

**Смирнов А. И.** Процессы формирования промышленных типов руд на фосфоритном месторождении Аксай.— В кн.: Геология месторождений горно-химического сырья. М., Госхимиздат, 1969, с. 209—236.

**Тушина А. М., Наливкина А. И.** Геологическое строение и типы руд Кингисеппского месторождения.— В кн.: Геология месторождений фосфоритов. М., 1974, с. 32—51. (Тр. ГИГХС, вып. 26).

**Цуцульковский В. Я., Юркова Л. А., Наливкина А. И., Смирнов А. И.** Обогащение основных типов руд месторождения Тоолсе.— «Химическая промышленность», 1972, № 9, с. 43—44.

**Шмелькова Ю. Ф., Демина Л. С.** Фосфориты Телекского месторождения.— В кн.: Геология месторождений фосфоритов. М., 1974, с. 102—120. (Тр. ГИГХС, вып. 26).

## МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ ПРИРОДА ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ ФОСФОРИТОВ

*В. З. БЛИСКОВСКИЙ*

*ГИГХС, Люберцы*

Кальциевые фосфаты фосфоритовых залежей часто называют «апатитоподобными», подчеркивая тем самым химическое и структурное сходство их как с апатитом, так и между собой. В то же время минералы данной группы обнаруживают определенные вариации состава и свойств, благодаря чему здесь может быть выделено несколько разновидностей.

Первая классификация кальциевых фосфатов фосфоритов принадлежит А. Лакруа (Lacroix, $1910_{1,2}$). В дальнейшем свои классификационные схемы предлагали В. Н. Чирвинский (Tschirwinsky, 1911), Я. В. Самойлов (Samoiloff, 1913), Д. МакКоннел (McConnell, 1958,

1973), А. И. Смирнов (1969); среди советских геологов особенно популярна классификация Г. И. Бушинского (1954, 1956). Все перечисленные авторы как основу выделения разновидностей фосфатных минералов рассматривали особенности их химического состава — в первую очередь содержание $CO_2$ и F.

Природа углекислоты в апатитоподобных фосфатах еще сравнительно недавно была предметом ожесточенной дискуссии; в противовес мнению об изоморфном вхождении карбонатных групп в структуру минералов (Gruner, McConnell, 1937; Белов, 1939; Борнеман-Старынкевич, Белов, 1953 и многие другие) высказывались взгляды о присутствии $CO_3^{2-}$ в составе тонкодисперсных механических (Казаков, 1937; Соймонова, Слудская, 1939, 1941; и др.) или адсорбированных (У. Ньюман, М. Ньюман, 1961; Hendricks, Hill, 1950) примесей.

Единой точки зрения по этому поводу нет и в настоящее время. Однако не будем останавливаться на этом вопросе подробно. Отметим лишь, что имеющиеся ныне доказательства изоморфного вхождения углерода в решетку фосфатов фосфоритов (Смирнов, 1972; Кнубовец, 1976; McConnell, 1973) представляются нам вполне убедительными.

Сейчас перед исследователями встает другая проблема: все больше накапливается данных, показывающих, что изоморфизм углерода в апатитовой структуре может осуществляться не одним, а несколькими способами.

Это обстоятельство мы попытались учесть в предлагаемой схеме (см. табл. 6) систематики фосфатов фосфоритов, которая, таким образом, наряду с химическими, учитывает и структурные факторы. Рассмотрим характеристику выделенных разновидностей фосфатных минералов.

## ФТОРКАРБОНАТАПАТИТ (ФРАНКОЛИТ) И ФТОРГИДРОКСИЛКАРБОНАТАПАТИТ

И. Д. Борнеман-Старынкевич и Н. В. Белов (1953) указывали, что самое естественное место для атомов углерода — в тетраэдрах вместо фосфора. Такой способ изоморфизма: $CO_3^{2-} \rightarrow PO_4^{3-}$ — является, пожалуй, общепризнанным. Его прямо подтверждают исследования Л. Г. Гилинской, М. Я. Щербаковой и Ю. Н. Занина (1970), проанализировавших методом ЭПР большую коллекцию апатитоподобных фосфатов; важным (хотя и косвенным) подтверждением служат соотношения между атомными количествами P и C в минералах (McClellan, Lehr, 1969; и др.).

В первую группу мы как раз и выделяем карбонатсодержащие апатиты с замещением $CO_3^{2-} \rightarrow PO_4^{3-}$. Фтор в этих минералах может замещаться, а может и не замещаться гидроксильной группой.

Отметим сразу, что существенно фтористые фосфаты (3% F и более) с изоморфизмом $CO_3^{2-} \rightarrow PO_4^{3-}$, так называемые фторкарбонатапатиты, наиболее распространены в фосфоритовых месторождениях. Остановимся на них подробнее.

Осадочные фосфаты почти всегда представляют собой колломорфные, плохо окристаллизованные образования; концентрирование их в мономинеральные фракции сопряжено со значительными трудностями.

Несмотря на это, в литературе опубликовано довольно значительное количество подробных химических анализов сравнительно чистых фторкарбонатапатитов (Смирнов и др., 1958; Смирнов, 1972; McClellan, Lehr, 1969; Reeves, Saadi, 1971; и др.). Несколько новых наших анализов приводится в табл. 1.

Поскольку анализируемый материал обычно заключает некоторое количество тонкодисперсных примесей алюмосиликатов и других минералов, при оценке состава фосфатов часто оперируют не абсолютными содержаниями основных окислов, а их отношениями.

**Химический состав**

| Тип фосфорита | Месторождение | $P_2O_5$ | $CO_2$ | F | CaO | MgO |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Желваковый | Егорьевское, СССР | 29,00 | 5,69 | 2,90 | 46,48 | 1,00 |
| | Подбужское (фосф. древесина), СССР | 32,40 | 5,22 | 4,30 | 48,72 | 1,00 |
| | Чилисайское, СССР | 29,00 | 5,01 | 3,45 | 47,10 | 1,60 |
| Зернистый | Акашат (Ирак) | 33,85 | 3,80 | 3,60 | 51,29 | 0,56 |
| | Абу-Тартур (АРЕ) | 33,40 | 2,46 | 3,10 | 47,46 | 0,40 |
| | Восточное (САР) | 35,30 | 2,41 | 3,95 | 51,94 | 0,80 |
| Ракушечный | Кингисеппское, СССР | 36,80 | 3,34 | 3,35 | 49,84 | 0,40 |
| | Маарду, СССР | 35,70 | 2,59 | 3,20 | 48,86 | 0,70 |
| Микрозернистый | Джанатас, СССР | 38,00 | 1,74 | 3,60 | 53,24 | 0,80 |
| | Аксай, СССР | 36,40 | 1,88 | 3,30 | 50,35 | 0,60 |
| | Хубсугул, МНР | 39,10 | 0,60 | 2,90 | 53,00 | 0,30 |
| Коры выветриван. | Белкинское, СССР | 39,50 | 1,10 | 3,82 | 56,56 | Нет |
| | Телекское, СССР | 37,80 | 1,43 | 3,51 | 54,60 | » |

* П. п. п. за вычетом $CO_2$.

На рис. 1 нанесены в координатах $CO_2/P_2O_5 - CaO/P_2O_5$ точки состава более чем 150 первично-осадочных фосфатов из месторождений различных типов (анализы наши и заимствованные из названных выше источников). Почти все эти образцы являются фторкарбонатапатитами, небольшое количество точек (ракушечные фосфаты) характеризует материал с некоторым недостатком фтора.

Этот график наглядно показывает, что в природных фосфатах (с замещением указанного типа) отношение $CO_2/P_2O_5$ **плавно и непре-**

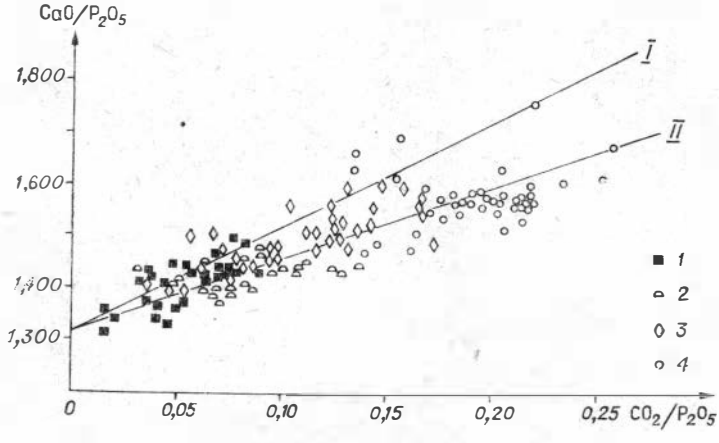



*Рис. 1.* График зависимости $CaO/P_2O_5 = f(CO_2/P_2O_5)$ в фосфатах различных фосфоритов.

Типы фосфоритов: *1* — микрозернистые; *2* — ракушечные; *3* — зернистые; *4* — желваковые. (Значения линий I и II см. объяснения в тексте).

Таблица 1

некоторых франколитов, %

| $Fe_2O_3$ общ. | $Al_2O_3$ | $Na_2O$ | $SO_3$ | $H_2O$ | Нераст. ост. | Прочие | —O=F | Сумма |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 3,56 | 1,15 | | 1,11 | 2,90 | 1,40 | | 1,22 | 93,97 |
| 0,39 | | | | 4,35* | 0,52 | | 1,81 | 95,09 |
| 1,63 | 1,84 | 0,85 | 1,71 | 3,31 | 3,20 | | 1,45 | 97,25 |
| 0,10 | | 0,80 | 1,80 | 2,12 | 0,16 | | 1,51 | 96,57 |
| 0,83 | 0,38 | 1,49 ($Na_2O+K_2O$) | 2,32 | | 0,65 | 3,40 (2,85 $FeS_2$, 0,55 $C_{орг}$) | 1,30 | 94,59 |
| 0,20 | 0,32 | | 0,84 | 1,60 | 2,34 | | 1,66 | 98,04 |
| 1,45 | 0,38 | 0,28 ($Na_2O+K_2O$) | 0,50 | 2,04 | 0,57 | | 1,41 | 97,54 |
| 2,39 | 0,25 | 0,24 | 0,76 | — | 0,78 | 1,25 ($FeS_2$) | 1,34 | 95,38 |
| 0,41 | 0,25 | | 0,50 | 0,40 | 1,64 | | 1,51 | 99,07 |
| 2,31 | 0,61 | 0,36 ($Na_2O+K_2O$) | 0,76 | 0,40 | 2,33 | 1,14 ($S_{сульфид}$) | 1,38 | 99,05 |
| 1,05 | 0,32 | 0,29 ($Na_2O+K_2O$) | 0,50 | 0,60 | 0,85 $SiO_2$ | 0,64 ($C_{орг}$) | 1,22 | 98,93 |
| | | | | 0,92 | 0,30 | | 1,60 | 100,60 |
| | | | | 1,19 | 2,46 | | 1,47 | 99,52 |

рывно меняется почти от нуля до примерно 0,22—0,23. При этом величина отношения $CO_2/P_2O_5$ отчетливо согласуется с типом месторождения по классификации А. С. Соколова (1974). Для микрозернистых фосфоритов (Каратау, Скалистые горы) она не превышает 0,08, в фосфатах зернистого типа (Северная Африка, Ближний Восток, Средняя Азия) и ракушечных основная величина отношения лежит в интервале 0,08—0,16, в желваковых фосфатах — 0,15 и выше. Во вторичных фосфатах (на рис. 1 их точек нет) отношение $CO_2/P_2O_5$ редко превышает 0,10—0,12.

На графике отражается еще одна особенность химизма минералов данной группы — дефицит кальция в их молекуле.

При гетеровалентном замещении $CO_3^{2-} \rightarrow PO_4^{3-}$ сохранение электронейтральности структуры достигается, согласно Н. В. Белову (1939), заселением четвертой вершины тетраэдра ионами $F^-$ или $OH^-$ вместо $O^{2-}$ (т. е. $CO_3OH^{3-} \rightarrow PO_4^{3-}$ или $CO_3F^{3-} \rightarrow PO_4^{3-}$).

В этом случае формулу фторкарбонатапатитов можно изобразить в виде

$$C_{10}(PO_4)_{6-n}(CO_3OH)_nF_2 \qquad (1)$$

или

$$C_{10}(PO_4)_{6-n}(CO_3F)_nF_2,$$

где $n$ — количество атомов фосфора, замещенных углеродом.

В соответствии с формулами (1) на рис. 1 проведена линия I— теоретических значений $CaO/P_2O_5 = f(CO_2/P_2O_5)$. Наблюдаемый разброс точек, особенно в области малых содержаний $CO_2$, отражает скорее всего погрешности анализов (но, возможно, и не только их).

Несмотря на это, отчетливо видно, что даже в левой части чертежа бо́льшая часть точек лежит ниже теоретических значений $CaO/P_2O_5$,

рассчитанных из формулы (1); с увеличением карбонатности растет и дефицит кальция в фосфатах.

На недостаток кальция во фторкарбонатапатитах ранее обращали внимание А. И. Смирнов и Д. МакКоннелл. При кристаллохимических пересчетах А. И. Смирнова (1972) этот дефицит покрывался за счет других катионов ($Mg^{2+}$, $Fe^{2+}$, $Fe^{3+}$, $Al^{3+}$). Такая методика вряд ли правомерна, ибо основное количество этих катионов, химически определяемых в фосфатах, находится все же в составе минералов-примесей.

Содержание натрия — элемента, который, всего вероятнее, способен к замещению кальция в фосфате, обычно ниже 1% (Смирнов, 1972; McClellan, Lehr, 1969). Тем более трудно допустить компенсирующую роль редких элементов — стронция, лантаноидов и т. д.; их максимальное количество в осадочных фосфатах можно определить в 0,6—0,7% (Блисковский, 1969).

Д. МакКоннелл (McConnell, $1938_{1,2}$, 1952 и др.) допускает несколько вариантов замены кальция: углеродом ($C^{4+} \longrightarrow 2Ca^{2+}$), водой, оксонием. Первое из этих предложений резко критиковалось советскими исследователями (Борнеман-Старынкевич, Белов, 1940; и др.).

Недостаток ионов $Ca^{2+}$ в реальных фторкарбонатапатитах ставит под сомнение правильность формул (1) с 10 атомами кальция в молекуле, а тем самым и упоминавшийся выше механизм компенсации валентностей ($CO_3OH^{3-} \rightarrow PO_4^{3-}$). Существование такого механизма не согласуется и с результатами Л. Г. Гилинской и др. (1970), полученными при исследовании осадочных фосфатов методом ЭПР.

Поскольку с увеличением содержания $CO_2$ дефицит кальция возрастает, логично предположить, что самый этот дефицит и есть способ компенсации зарядов. В таком случае формула фторкарбонатапатита приобретает вид

$$Ca_{10-n/2}(PO_4)_{6-n}(CO_3)_nF_2. \qquad (2)$$

Зависимость $CaO/P_2O_5 = f(CO_2/P_2O_5)$ по формуле (2) отражает линия II (см. рис. 1). Отметим, что с такой гипотезой фактический материал согласуется значительно лучше.

Надо сказать, кстати, что способ сохранения электронейтральности путем создания дефектов в позициях $Ca^{2+}$ вообще свойствен апатитовой структуре. Э. Берри (Berry, 1967) показал, что в бескарбонатных синтетических гидроксилапатитах дефицит $Ca^{2+}$ объясняется присутствием (наряду с $PO_4^{3-}$) групп $HPO_4^{2-}$. А. Познер с соавторами (Posner e. a., 1960), У. Ньюман и М. Ньюман (1961) отмечали аналогичную черту фосфатной субстанции костей и зубов и т. д.

Формулы (1) и (2) выражают состав изоморфного ряда фторкарбонатапатитов в целом. Из рис. 1 следуют природные границы изоморфизма фосфора и углерода в этом ряду: фторапатит ($n=0$), с одной стороны, и фосфат желваковых фосфоритов — с другой (отношению $CO_2/P_2O_5=0{,}21$ отвечает $n=1{,}5$).

Последняя точка близко отвечает составу так называемого курскита в том смысле, который ему придавали В. Н. Чирвинский (1919) и Г. И. Бушинский (1954, 1956).

Г. И. Бушинский среди фторкарбонатапатитов выделял под названием «франколит» еще один фосфат, состав которого можно выразить формулой (1) при $n=0{,}8$. Но поскольку изоморфный ряд фторкарбонатапатитов непрерывен, то нет необходимости в специальных терминах для обозначения промежуточных его членов. Более соответствует сложившимся минералогическим традициям синонимия фторкарбонатапатита и франколита, т. е. применение обоих этих названий ко всему изоморфному ряду в целом (Блисковский, 1976).

Фосфор фторкарбонатапатитов замещается также серой и, видимо, по аналогичной схеме: $SO_4^{2-} \rightarrow PO_4^{3-}$. Содержание $SO_3$ в фосфатах

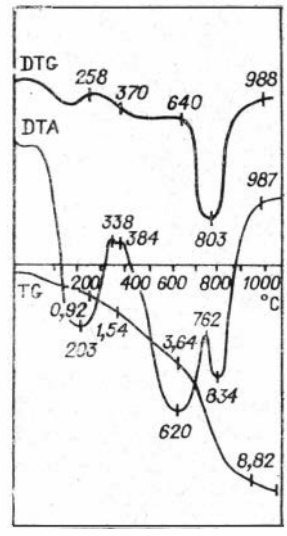



*Рис. 2.* Термограмма фосфата из фосфорита Егорьевского месторождения.

обычно укладывается в пределы 0,5—2%, хотя может достигать и 3—4,5%.

Термическое поведение фторкарбонатапатитов рассмотрим на примере образца фосфата Егорьевского месторождения; его дериватограмма изображена на рис. 2.

Первый прогиб на кривой *DTG* в интервале 80—258°С отвечает потере воды, которую мы считаем адсорбционной; ее количество в фосфате 0,92%. Следующий этап потери веса при 258—370°С сопрягается с политермическим экзопиком кривой *DTA* и объясняется выгоранием органического вещества. Количество его по кривой *TG* — суммарной потери веса — определяется в 0,62% (1,54—0,92%).

Потеря веса в интервале 370—640°С вновь связана с дегидратацией. Очевидно, что удаляемая в этом интервале вода (2,10%) имеет иную природу, чем адсорбционная, и связана в минерале более прочно по сравнению с последней. Эту стадию дегидратации сопровождает обширный эндоэффект *DTA*.

При 640—660°С начинается удаление $CO_2$ из структуры фторкарбонатапатита. Реакция протекает очень энергично, достигает максимума развития при 803°С и затем несколько замедляется. Содержание $CO_2$, определенное по потере веса при температурах 640—1025°С, составляет 5,49%.

В разгаре декарбонатизации эндотермический прогиб на кривой *DTA* прерывается мощным экзопиком структурной перестройки минерала с переходом его во фторапатит.

Если принять для исходного материала формулу (2), то его фазовые превращения при этой реакции выразятся уравнением

$$Ca_{10-n/2}(PO_4)_{6-n}(CO_3)_n F_2 \rightarrow \frac{6-n}{6} Ca_{10}(PO_4)_6F_2 + nCO_2 + nCaO + \frac{n}{6} CaF_2. \quad (3)$$

Для различных фторкарбонатапатитов возможны некоторые отклонения от изложенной схемы, которые обязаны разнице в содержаниях $H_2O$, $CO_2$, органического вещества и т. д.

Следует отметить, что при прокаливании до 1040—1080°С удаляется не вся связанная в фосфате углекислота. В большинстве фторкарбонатапатитов из промышленных первично-осадочных руд количество остаточной $CO_2$ не превышает 0,2—0,3 абс.%, но иногда может быть заметно выше.

Материалы по термическому поведению фторкарбонатапатитов (франколитов) интересны кроме всего прочего еще и тем, что проливают некоторый свет на роль и природу воды в этих минералах — вопрос, пока еще недостаточно изученный.

Удаление адсорбционной воды в исследованных нами фосфатах проходит в интервале 80—250°С и не вызывает изменений оптических и рентгеновских параметров минерала. Эта форма воды присутствует, очевидно, на внутренней поверхности межкристальных пор. Меньше всего такой воды в каратауском фосфате (0,1—0,3%), во фторкарбонатапатитах желваковых и зернистых руд ее содержание повышается до 0,6—0,8% и более. Вода, удаляющаяся при более высоких температурах — между адсорбционной водой и $CO_2$ (примерно между 220 и 650°С), в наших прежних работах (Блисковский и др., 1975) не совсем правильно именовалась конституционной. При удалении воды

несколько уменьшается показатель преломления фосфата, едва заметно возрастает параметр $a_0$ элементарной ячейки, но на кривой *DTA* не фиксируется никаких эффектов, говорящих о структурных перестройках. Интервал удаления этой формы воды «размазан», после прокаливания до 500°С регидратации не происходит, т. е. она ведет себя по типу «структурно-свободной» воды в терминологии Е. В. Рожковой и др. (К вопросу..., 1971).

Содержание ее, в общем, возрастает вместе с $CO_2$ (табл. 2), но при этом очень далеко от тех соотношений, которые имели бы место при замещении $CO_3OH^{3-} \rightarrow PO_4^{3-}$ (McConnell, 1973; Блисковский и др., 1975).

Поскольку количество структурно-свободной воды возрастает параллельно с содержанием $CO_2$ и дефицитом кальция, напрашивается вывод, что в решетке минерала эта вода в виде молекул $H_2O$ занимает свободные позиции кальция. Формально это выглядит как замещение ионов $Ca^{2+}$ водой, тем более, что молекулы $H_2O$ в этом случае находятся в сфере электрического взаимодействия ионов.

Такой взгляд хорошо согласуется как с данными о химическом составе фосфатов, так и с существующими воззрениями на природу структурно-свободной воды. Необходимо, впрочем, заметить, что, если представления о молекулах воды в дефектах позиций $Ca^{2+}$ структуры фосфата верны, то всех возможных положений $H_2O$ они не исчерпывают. В современных фосфатах шельфа Юго-Западной Африки, в целом по химическому составу сходных с курскитом, содержание воды, удаляющейся после достижения 500°С, составляет 2,8—3,4%. Но здесь ее структурная роль может быть иной. Во всяком случае, эта ступень дегидратации локализована в относительно узком температурном интервале и сопровождается немедленной экзотермической перекристаллизацией фосфата во фторапатит (Блисковский, Батурин, Кузьмина, 1975).

К развиваемым выше представлениям близка идея о замене кальция оксонием $2/H_3O^+/ \longrightarrow Ca^{2+}$ (McConnell, 1973; Смирнов, 1969; и др.).

Едва ли не самое важное следствие из рассмотренных здесь вкратце сведений о химическом составе фторкарбонатапатитов заключается в следующем. Вхождение углерода в структуру апатита по схеме $CO_3^{2-} \rightarrow PO_4^{3-}$ сопровождается и другими изменениями: в минерале создается дефицит катионов $Ca^{2+}$, места которых занимает $H_2O$. Поскольку количество $CO_2$ аналитически обнаруживается легче, чем не-

Таблица 2

**Содержание воды в некоторых образцах фторкарбонатапатитов**

| Тип фосфорита | Месторождение | Содержание в фосфате, % | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | | $H_2O$ | |
| | | $P_2O_5$ | $CO_2$ | адсорбционной | структурно-свободной |
| Желваковый | Егорьевское | 28,20 | 5,67 | 0,70 | 2,23 |
| | Вятско-Камское | 28,90 | 5,54 | 0,80 | 1,50 |
| | Чилисайское | 29,00 | 5,01 | 0,74 | 2,57 |
| Зернистый | Восточное (САР) | 35,30 | 2,41 | 0,80 | 0,80 |
| | Акашат (Ирак) | 33,85 | 3,80 | 0,64 | 1,30 |
| | Марокко | 34,80 | 2,61 | 1,28 | 1,09 |
| Ракушечный | Кингисеппское | 36,80 | 3,34 | 0,64 | 1,40 |
| Микрозернистый | Джанатас | 37,30 | 1,36 | 0,15 | 0,20 |
| | Аксай | 37,50 | 1,47 | 0,30 | 0,34 |
| Вторичный | Флорида (США) | 33,30 | 2,53 | 1,08 | 1,67 |
| | Телекское | 37,80 | 1,43 | 0,21 | 0,83 |

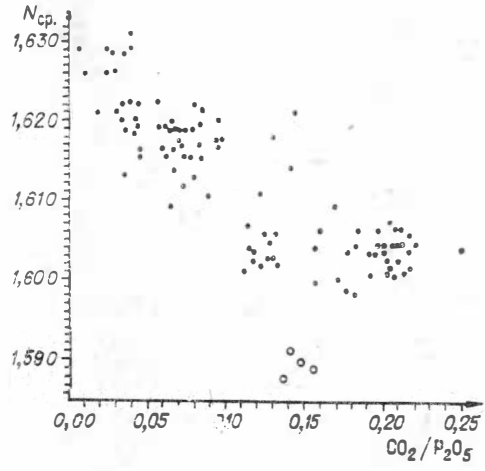



*Рис. 3.* Зависимость показателя преломления фосфатов $N_{ср}$ от отношения $CO_2/P_2O_5$. Полыми кружками обозначены современные фосфаты со дна океана.

достаток $Ca^{2+}$ или содержание «структурно-свободной» $H_2O$, оно обычно и используется как индикатор степени отклонения состава и свойств фосфата от фторапатита.

Четкую корреляцию с содержанием $CO_2$ обнаруживает плотность фторкарбонатапатитов. У фторапатита она равна 3,18 г/см³, у егорьевского фосфата плотность падает до 2,87 г/см³. Результатам термоградиентных измерений плотности осадочных фосфатов специально посвящена наша совместная с Ю. А. Беляковым статья [1].

На рис. 3 представлена зависимость среднего показателя преломления $N_{ср}$ от содержания $CO_2$ во франколитах различных месторождений. На график нанесены в основном данные А. И. Смирнова (1972), мы исключили лишь несколько точек с очень высоким содержанием $SO_3$ ($SO_3 > 3\% > CO_2$) и дополнили примерно тридцатью своими цифрами. Как видим, зависимость между $N_{ср}$ и $CO_2/P_2O_5$ достаточно отчетливая, но далека от пропорциональной, самые значительные отклонения связаны с современными фторкарбонатапатитами, содержащими большие количества воды.

Б. М. Масленников и Ф. А. Кавицкая (1956) отметили изменение параметра $a_0$ элементарной ячейки фосфата в зависимости от количества $CO_2$ в его структуре. Дж. МакКлеллан и Дж. Лер (McClellan, Lehr, 1969), детально исследовавшие этот вопрос, вывели гиперболическую функцию зависимости $a_0$ от количества атомов углерода в минерале; для фторапатита $a_0 = 9{,}36$—$9{,}37$ Å, для курскита (1,5 атома C) —9,32 Å. Аналогичную картину получил Р. Лежеро (LeGeros, 1965) для синтетических, в том числе очень высококарбонатных ($>20\%$ $CO_2$) фосфатов.

Параметр $c_0$ элементарной ячейки в природных франколитах имеет довольно постоянные значения: 6,88—6,89 Å.

С увеличением содержания $CO_2$ ухудшается раскристаллизация минерала и понижается степень симметрии иона $PO_4^{3-}$.

В целом фторкарбонатапатиты, содержащие больше углекислоты, лучше растворяются в кислотах (в том числе лимонной), их фосфор лучше усваивается растениями при непосредственном внесении в почву (Бушинский, 1954, 1956; Смирнов, 1969; Caro, Hill, 1956; и др.).

Из данных М. А. Вейдерма (1964), И. Г. Красильниковой и С. И. Борисовой [2] следует, что фосфаты с высоким содержанием $CO_2$ имеют, как правило, и большую удельную поверхность. Однако прямого соответствия во всех этих случаях нет; возможно, потому, что превалирующую роль здесь играют другие факторы, сопровождающие изоморфизм $CO_3^{2} \rightarrow PO_4^{3-}$. Для растворимости это недавно показали Л. М. Кривопуцкая с соавторами (1976), связав это свойство с микроискажениями структуры фосфата.

Отдельную самостоятельную подгруппу среди карбонатапатитов с замещением $CO_3^{2-} \rightarrow PO_4^{3-}$ составляют фторгидроксилкарбонатапа-

[1] См.: «Исследование фосфатов кальция физическими методами» (в печати).
[2] Там же.

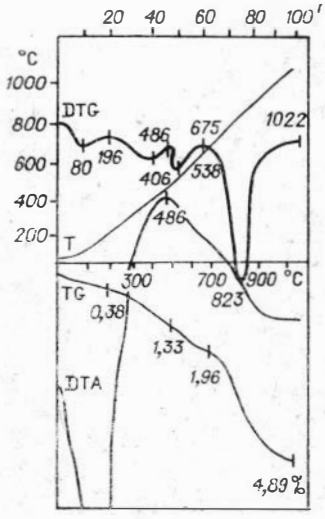



*Рис. 4.* Термограмма фосфата из фосфорита Кингисеппского месторождения.

титы — в них часть фтора (а в предельном случае весь фтор) замещена гидроксильной группой ($OH^- \longrightarrow F$).

Отвечающая этому гидроксилу вода иногда устанавливается при термогравиметрических исследованиях. На рис. 4 изображена дериватограмма одного из образцов кингисеппской фосфатной ракушки. На кривой *DTG* в четко очерченном интервале 486—675°C 0,63%-ная (1,96—1,33%) потеря веса в основном отвечает, видимо, гидроксильной воде. Экзопик *DTA* означает, что данная ступень дегидратации сопровождается определенными фазовыми превращениями.

Вообще же определение гидроксильной воды в фосфатах затруднительно, обычно об их гидроксильном характере приходится судить по недостатку фтора.

Практически бескарбонатный гидроксилапатит $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ встречается в природе довольно редко и исключительно в эндогенных ассоциациях. Более часты, но также эндогенны фторгидроксилапатиты $Ca_{10}(PO_4)_6(OH, F)_2$ (Васильева, 1968) с незначительной примесью $CO_2$.

Бесспорно, что в осадочных породах все гидроксильные (и фторгидроксильные) фосфаты содержат то или иное количество изоморфного углерода.

Гидроксилкарбонатапатитовый состав имеют биологические твердые ткани in vivo; Д. МакКоннелл (McConnell, 1973) выражает его формулой $(Ca, X)_{10}(P_1C)_6(O, OH)_{26}$. Эти образования — кости и зубы позвоночных, створки некоторых раковин — играют заметную, а иногда и важную роль во многих фосфоритовых залежах. Однако в составе ископаемых фосфатов такого типа постоянно обнаруживается повышенное (по сравнению с минеральной частью живой ткани) количество фтора — вплоть до отвечающего стехиометрии фторкарбонатапатита.

Следовательно, флюоризация биологических апатитоподобных фосфатов идет путем захвата ими в диа- или эпигенезе фтора из окружающей среды (подземных или иловых вод) и связывания его в структуре.

Створки фосфатных раковин древних беззамковых брахиопод оболид и лингулид, возможно и in vivo, были существенно фтористыми и имели фторгидроксилкарбонатапатитовую природу. Для современных лингулид это показали А. П. Виноградов (1937, 1944) и Д. МакКоннелл (McConnell, 1963).

В результате постседиментационной флюоризации вещество некоторых раковин было превращено во фторкарбонатапатит (франколит), сохранились также и фторгидроксилкарбонатапатитовые раковины. Те и другие сосуществуют на месторождениях ракушечных фосфоритов в Прибалтике[3] (Блисковский и др., 1977).

Флюоризация есть также необходимый этап формирования аутигенных фторкарбонатапатитовых стяжений, не связанных с костными образованиями. Оформление кристаллической структуры фосфата в этих стяжениях сопровождается, согласно наблюдениям Г. Н. Бату-

[3] Ср. анализы фосфатной ракушки в табл. 1 и 3.

рина (1975), увеличением отношения $F/P_2O_5$ в осадке от 0,04—0,05 до 0,06—0,10 и выше.

Из сказанного следует, что в группе фосфатов с замещением $CO_3^{2-} \rightarrow PO_4^{3-}$ в условиях морского дна и верхних горизонтов земной коры фтористые разновидности — фторкарбонатапатиты являются термодинамически более устойчивой фазой по сравнению с гидроксилсодержащими. Геологически и термодинамически предопределен переход последних во фторкарбонатапатиты.

Формулу фторгидроксилкарбонатапатита, учитывая — по аналогии с формулой (2) — дефицит кальция, можно записать так:

$$Ca_{10-n/2}(PO_4)_{6-n}(CO_3)_n(F, OH)_2.$$

Поскольку обычный способ образования этой субстанции заключается в постепенной флюоризации костного фосфата, можно не сомневаться в непрерывности изморфизма между фтором и гидроксильной группой. Относительно пределов замещения фосфора на углерод фактических сведений очень мало.

В литературе указывается, что гидроксильные карбонатзамещенные апатитоподобные фосфаты обычны для фосфоритоносных кор выветривания (McConnell, 1973; Занин, 1975). Химические анализы двух таких минералов даются в табл. 3. Однако чаще в этой обстановке фосфат представлен так называемым даллитом, который мы считаем принципиально иной фазой и ниже рассмотрим отдельно.

Замещение фтора гидроксильной группой увеличивает параметр $a_0$ элементарной ячейки фосфата; чистый гидроксилапатит имеет $a_0 = 9{,}42$ Å. В существенно гидроксильных фторкарбонатапатитах $a_0 = 9{,}40—9{,}41$ Å и, видимо, не зависит от содержания $CO_2$.

С изоморфным вхождением $OH^-$-групп в апатитовую решетку возрастает также показатель преломления минерала, причем каждый процент $H_2O$ увеличивает его на 0,008—0,0091. Для гидроксилапатита $No = 1{,}649—1{,}651$ (Taborszky, 1972; McConnell, 1973).

Таблица 3

Химический состав некоторых фторгидроксил- и гидроксилкарбонатапатитов, вес. %*

| Местонахождение образца | $P_2O_5$ | CaO | MgO | $A_2O_3$ | $Fe_2O_3$ общ. | $SiO_2$ | $SO_3$ | $CO_2$ | $H_2O^-$ | $H_2O^+$ | F | ZnO | Сумма (без O=F) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Кингисепп (фосфатная ракушка) (данные автора) . . . . . | 35,40 | 48,80 | 0,40 | 0,57 | 1,62 | 0,80 | 0,50 | 2,93 | — | 1,96 | 2,94 | — | 94,69 |
| о. Святого Павла (Washington, 1929) | 35,75 | 56,47 | 0,30 | Нет | Нет | 0,01 | 0,36 | 3,36 | 0,53 | 3,91 | — | — | 100,69 |
| Сарысай, Центральный Казахстан (Попова, 1963) . . . . . | 36,60 | 52,90 | — | 1,70 | 0,14 | — | — | 2,50 | — | 3,20 | 1,10 | 2,10 | 99,78 |

* См. также анализы костных фосфатов со дна океана в статье П. Л. Безрукова, Г. И. Батурина и В. З. Блисковского в наст. сборнике.

Возвращаясь теперь к фторкарбонатапатитам, остановимся на процессе формирования минералов — членов этого изоморфного ряда. Отчетливая связь отношений $CO_2/P_2O_5$ с определенными генетическими типами фосфоритов (см. рис. 1) трактовалась ранее как следствие различных содержаний $CO_2$ в продуцирующих фосфаты водах (Смирнов, 1966 и др.).

Однако в последние годы А. С. Соколовым (1976) и нами (Блисковский, 1976) было показано, что различные содержания $CO_2$ во франколитах отражают в основном воздействие постгенетических (катагенетических) факторов.

В седиментационно-диагенетическую стадию на морском дне формируются фторкарбонатапатиты, по степени изоморфного замещения фосфора углеродом близкие к курскиту. Последующие катагенетические преобразования фосфоритов происходят в разных термодинамических условиях. Наиболее жесткими последние бывают в геосинклинальных районах (Каратау, Хубсугульский бассейн, Скалистые горы); погруженные на значительную глубину и перекрытые мощной толщей более молодых пород фосфориты здесь оказываются подверженными воздействию сравнительно высоких давлений и температур.

Менее интенсивными были катагенетические явления на месторождениях зернистых фосфоритов Африки, геотектоническую позицию которых Н. С. Шатский (1955) определил как молодые платформы. Наконец, для платформенных желваковых фосфоритов катагенез проходил в близповерхностных условиях — при низких температурах и давлениях.

Состав франколитов находится в равновесии с термодинамическими условиями катагенеза, причем при повышенных температурах и давлениях формируются и устойчивы франколитовые фазы с невысоким содержанием $CO_2$ (Блисковский, 1976). В регионально- и контактово-метаморфизованных фосфатах отношение $CO_2/P_2O_5$ близко к нулю.

Роль постгенетических процессов в формировании состава франколитов проиллюстрируем еще одним примером. Проведенными недавно исследованиями было установлено, что изотопный состав сульфатной серы фторкарбонатапатитов из многих подвергшихся выветриванию фосфоритовых залежей отвечает $\delta S^{34}$ сульфата поверхностных вод (Гриненко и др., 1976). Следовательно, в этих случаях группа $SO_4^{2-}$ зафиксирована в решетке фосфата в результате контакта породы с континентальными водами (а не осадка с водой океанической).

## ПОДОЛИТ (ДАЛЛИТ)

Во вторую группу мы выделяем фосфаты с изоморфным замещением $C_2O_4^{2-} \rightarrow PO_4^{3-}$. Предположение о существовании групп $C_2O_4^{2-}$ и замещении ими тетраэдров $PO_4^{3-}$ выдвигается нами в настоящей работе впервые и пока еще не может считаться достоверно установленным.

Нельзя, однако, не отметить, что при трактовке имеющихся данных о некоторых фосфатных минералах именно эта концепция дает наилучшее приближение к действительно наблюдающимся соотношениям химических компонентов. Первым из таких минералов назовем подолит, открытый в начале века В. Н. Чирвинским (Tshirwinsky, 1907) в фосфоритовых конкрециях Приднестровья.

Подолит изучался в дальнейшем многими авторами. Все известные нам анализы его сведены в табл. 4 и хорошо согласуются с данными В. Н. Чирвинского, кроме анализа 6, по которому отрицается наличие в подолите углекислоты. Но $CO_2$ в данном случае определялась прокаливанием (Фурман, 1954, с. 79), а не кислотным разложением, как обычно. При этом не была учтена высокая термическая устойчивость

Таблица 4

**Химический состав подолита, вес. %**

| Компоненты | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $P_2O_5$ | 36,44 | 37,08 | 39,04 | 36,18 | 36,11 | 41,40 | 36,73 | 36,80 | 38,10 |
| CaO | 51,31 | 50,72 | 51,15 | 49,79 | 46,82 | 54,55 | 52,24 | 53,00 | 52,36 |
| MgO | — | — | — | 0,35 | — | — | 0,58 | 0,40 | 0,40 |
| $Fe_2O_3+A_2O_3$ | 2,19 | — | 3,04 ($Fe_2O_3$) | 2,73 | — | 1,80 | 2,96 | 2,83 ($Fe_2O_3$) | 2,16 |
| $K_2O+Na_2O$ | 1,11 | — | — | 0,30 | — | — | 0,44 | — | — |
| $CO_2$ | 4,18 | 4,32 | 3,90 | 4,43 | 4,39 | Нет | 5,81 | 4,00 | 4,31 |
| F | 0,26 | 0,29 | Нет | 0,57 | 0,23 | 0,36 | 0,18 | 0,33 | 0,55 |
| $H_2O$ | — | 1,53 | — | — | — | 1,60 | — | 1,63 | 1,69 |
| $SiO_2$ | 4,87 | 4,18 | 3,25 | 3,25 | 5,18* | 0,25 | 0,75 | 1,63* | 1,65* |
| Прочие | 0,56 ($C_{орг}$) | 0,52 ($C_{орг}$) | — | 0,65 (0,07 $TiO_2$; 0,20 MnO; 0,38 $C_{орг}$) | | 0,30 (Cl) | — | — | 0,59 ($SO_3$) |
| Сумма (—O=F) . . . | 100,81 | 98,52 | 100,38 | 98,01 | 92,63 | 100,11 | 99,61 | 100,48 | 101,58 |

Примечание. 1, 2 — конкреции фосфоритов; 3 — почковидные натеки из внутренней полости конкреции (Tschirwinsky, 1907); 4 — конкреция фосфорита (Розанов, 1935); 5—то же (Казаков, 1937; Казаков, Филиппова, 1940); 6 — материал из внутренней полости конкреции (Фурман, 1954); 7 — фракция удельного веса 3,08—3,12 из конкреции фосфорита (по данным А. И. Смирнова и В. П. Плотниковой); 8, 9 — фракции удельного веса +3,90 конкреций фосфоритов, наши данные. Звездочкой помечен нерастворимый остаток.

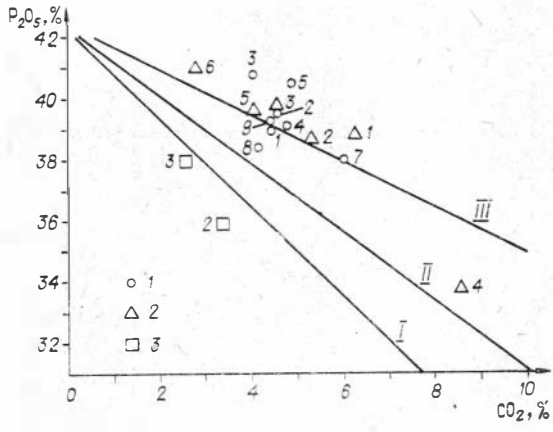



*Рис. 5.* Соотношение между содержанием $P_2O_5$ и $CO_2$ в подолитах (*1*), даллитах (*2*) и некоторых гидроксилкарбонатапатитах (*3*). Номера значков для подолитов отвечают анализам табл. 4, для даллитов — табл. 5, для гидроксилкарбонатапатитов — табл. 3. (Значения линий I—III см. объяснения в тексте).

углекислоты подолита: декарбонатизация минерала — в отличие от рассмотренных выше карбонатзамещенных фосфатов — начинается лишь при 1200°С и заканчивается за температурной отметкой 1400°С (Казаков, Филиппова, 1940).

Легко показать, что соотношение между $P_2O_5$ и $CO_2$ в подолите далеко от наблюдаемого при франколитовой $(CO_3^{2-} \rightarrow PO_4^{3-})$ схеме замещения. Сравним подолит с франколитами, близкими к нему по содержанию каждого из этих компонентов в отдельности.

В подолите с 38,10% $P_2O_5$ содержится 4,31% $CO_2$ (ан. 9 табл. 4). В джанатасском франколите (см. табл. 1) при таком же количестве $P_2O_5$ (38,46%) углекислоты всего 1,74%. С другой стороны, франколит из Акашата (Ирак), по содержанию $CO_2$ близкий к подолиту (3,80%), заключает всего лишь 33,85% $P_2O_5$.

Эта особенность подолита иллюстрируется на рис. 5. При построении его мы учли, что все образцы подолитов табл. 4 загрязнены силикатными примесями. Исключив эти примеси, мы пересчитали содержания $P_2O_5$ и $CO_2$ на чистый фосфат; точки отражают соотношение $CO_2$ и $P_2O_5$ в этом чистом материале.

Прямые линии построены, исходя из теоретического соотношения $CO_2$ и $P_2O_5$ в фосфатах следующего состава:

I. $Ca_{10}(PO_4)_{6-n}(CO_3OH)_n(OH, F)_2$;

II. $Ca_{10-n/2}(PO_4)_{6-n}(CO_3)_n(OH, F)_2$;

III. $Ca_{10-n/2}(PO_4)_{6-n}(C_2O_4)_n(OH, F)_2$.

Как видим (см. рис. 5), пять образцов подолитов идеально отвечают предположению о замещении $C_2O_4^{2-} \rightarrow PO_4^{3-}$. Имеющиеся отклонения не особенно велики и связаны, как нам кажется, с ошибками химических определений кальция (занижением в ан. 3 и 5 и некоторым завышением в ан. 8). Ни одна из точек не лежит в непосредственной близости от линий «франколитового» замещения I и II.

По нашей просьбе Р. Г. Кнубовец и В. Н. Столповская провели исследования ИК-спектров подолита. После нагревания до 400°С с KBr (для удаления адсорбционной воды) в колебательном спектре минерала отчетливо проявилась полоса 3570 $см^{-1}$ валентных колебаний гидроксильных групп и плечо в области вибрационных колебаний гидроксила. Они исчезают при прокаливании образца до 1000°С.

Таким образом, подтвердилась гидроксилапатитовая природа подолита, которую, основываясь на рентгенометрических данных, предполагали О. Д. Соймонова и Н. Н. Слудская (1939, 1941). Содержание воды, определенное нами в двух образцах по методу Пенфилда, составило 1,69 и 1,63%.

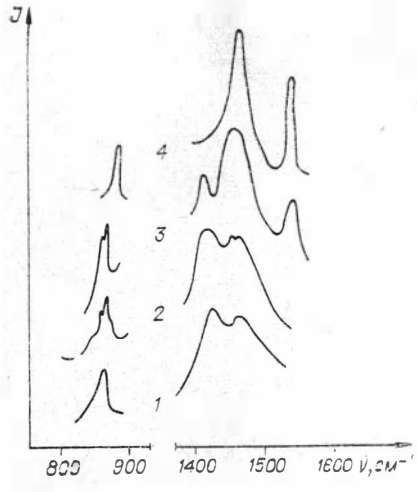



*Рис. 6.* Полосы колебаний карбонатных групп в апатитоподобных фосфатах.

*1* — франколит (Столповская и др., 1975); *2* — подолит; *3* — подолит, прокаленный до 1000°С; *4* — карбонатапатит типа А (Bonel, 1972).

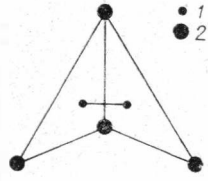



*Рис. 7.* Возможный способ объединения двух карбонатных групп в радикал $C_2O_4^{2-}$

*1* — атомы С; *2* — атомы О.

На рис. 6, *2* представлен ИК-спектр подолита в области $\nu_2$- и $\nu_3$-колебаний карбонат-ионов. Наблюдаемые полосы поглощения 873, 1415 и 1460 $см^{-1}$, в общем, аналогичны карбонатным группам франколита (рис. 6, *1*) с замещением $CO_3^{2-} \rightarrow PO_4^{3-}$.

Выше мы показали, что при уменьшении содержаний $P_2O_5$ в подолите количество $CO_2$ возрастает гораздо быстрее, чем при «франколитовой» схеме замещения. Создается впечатление, что каждый тетраэдр $PO_4^{3-}$ в подолите замещен таким углеродсодержащим радикалом, в который входит не один атом С, а больше.

Этот гипотетический углеродсодержащий радикал по природе своей должен быть близок к карбонатной группе, ибо при обработке соляной кислотой подолит растворяется с выделением углекислого газа.

Интересна конфигурация полос колебаний карбонатных групп в ИК-спектре подолита (см. рис. 6, *2*). Они отчетливо усложнены дополнительными перегибами, указывающими на удвоение частот колебаний в данных интервалах, что, в свою очередь, может быть следствием удвоения числа групп.

Объединение двух карбонатных групп $CO^2{}_3{}^-$ в одну подобную тетраэдру пространственную структуру возможно, по нашему мнению, способом, представленным на рис. 7. Две плоские группы $CO_3^{2-}$ имеют общее ребро, а атомы углерода связаны не только с кислородными атомами, но и друг с другом.

Радикал $C_2O_4$ двухвалентен, при замещении $C_2O_4^{2-} \rightarrow PO_4^{3-}$ необходимо компенсировать уменьшение отрицательных валентностей.

Сделав это по аналогии с франколитом за счет ионов $Ca^{2+}$, придем к упоминавшейся уже формуле $Ca_{10-n/2}(PO_4)_{6-n}(C_2O_4)_n(F, OH)_2$. Для приднестровских подолитов $n \approx 0{,}5$, гидроксил резко преобладает над фтором.

Часто как синоним подолита употребляют термин «даллит»; эту синонимию предложил В. Шаллер (Shaller) еще в 1910 г.

Действительно, в химическом анализе впервые открытого даллита (Brögger, Backström, 1888) отчетливо просматриваются те же самые черты, что и у подолита. В минерале имеются $H_2O$ и $CO_2$, при значительном количестве последнего (6,29%) содержание $P_2O_5$ также весьма велико — 38,44%. Это много больше, чем следовало бы ожидать при замещении $CO_3^{2-} \rightarrow PO_4^{3-}$.

Эта особенность часто игнорировалась, и уже в течение нескольких десятилетий даллит и подолит отождествляются не только между собой,

Таблица 5

**Химический состав даллитов, вес. %**

| Компоненты | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $P_2O_5$ | 38,44 | 38,40 | 38,57 | 32,40 | 38,60 | 39,92 |
| CaO | 53,00 | 53,65 | 53,16 | 54,10 | 53,04 | 51,44 |
| $Al_2O_3$ | — | 0,57 | 0,44 | 3,15* | Нет | — |
| $Fe_2O_3$ | 0,79 | | 0,34 | — | 0,17 | — |
| $K_2O+Na_2O$ | 1,00 | Нет | 1,05 | 0,77 | 0,86 | 0,80 |
| $CO_2$ | 6,29 | 5,30 | 4,46 | 8,26 | 4,01 | 2,72 |
| $H_2O^+$ | 1,37 | 2,10 | 0,72 | 1,32 | 1,90 | 2,83 |
| $H_2O^-$ | — | — | 0,48 | — | 0,80 | 0,80 |
| F | Нет | Сл. | 0,19 | — | Нет | 0,03 |
| Прочие | — | — | 0,47 (0,05 $SO_3$; 0,40 $SiO_2$; 0,02 Cl) | — | 0,64 (0,04 $SO_3$; 0,60 $SiO_2$) | 0,76 (0,34 MgO; 0,42 Cl) |
| Сумма (—O=F) . . | 100,89 | 100,02 | 99,80 | 100,00 | 100,02 | 99,30 |

Примечание. 1 — Эдегарден, Бамле, Норвегия (Brögger, Backström, 1888); 2 — Муйяк, Керси, Франция (Lacroix, $1910_1$); 3 —то же (McConnell, $1938_2$); 4 — Кангердлуарсук, Исландия (Böggild, 1920); 5 — о. Рождества (Занин, 1975); 6 — Блафтон, Огайо, США (McConnell, 1960). Звездочкой помечены данные по разности.

но и оба приравниваются к гидроксилкарбонатапатитам (McConnell, $1938_1$, 1958; Попова, 1963; Дир и др., 1966; и многие другие).

В табл. 5 сведено несколько опубликованных в литературе химических анализов даллитов. Соотношение $CO_2$ и $P_2O_5$ в этих минералах, рассчитанное, как и для подолитов, на чистые фосфаты, показано на рис. 5. Все точки, кроме одной (ан. 4 табл. 5), располагаются в непосредственной близости к прямой III, отвечающей замещению $C_2O_4^{2-} \rightarrow PO_4^{3-}$, и выше нее.

На графике рис. 5 нанесены также два гидроксильных аналога франколита, анализы которых мы приводили ранее в табл. 3. В работах Г. Вашингтона (Washington, 1929) и З. Д. Поповой (1963), из которых эти анализы заимствованы, рассматриваемые минералы названы даллитами. Рис. 5 наглядно иллюстрирует их отличие от истинных даллитов.

В анализах табл. 5 фтора почти нет. Очевидно, гидроксильные фосфаты с замещением $C_2O_4^{2-} \rightarrow PO_4^{3-}$ термодинамически более устойчивы, чем гидроксильные аналоги франколитов, и в отличие от последних не подвергаются флюоризации.

О физических свойствах подолита — даллита сведений очень немного. Параметры $a_0$ этих минералов отражают их гидроксильный характер: 9,40—9,41 Å. Удельный вес подолита 3,06 г/см³ заметно выше, чем у франколитов с близким содержанием $CO_2$. Это, кстати, также говорит в пользу предложенной нами формулы, согласно которой подолит имеет более «плотную», чем франколиты, структуру.

Показатель преломления $Nm$ у подолита 1,635, у изученных даллитов он сильно колеблется, но, в общем, близок к этой цифре: 1,62—1,63. Характерно высокое двупреломление — 0,007—0,008, а иногда и более.

Термическое поведение даллитов специально не изучалось. Судя по цифрам, любезно сообщенным нам Ю. Н. Заниным, в двух образцах с о. Рождества потеря веса при прокаливании до 1000°С значительно уступает суммарному содержанию воды и $CO_2$. Весьма вероятно, что если и не вся углекислота, то значительная ее часть обладает, как и в подолите, высокой термической устойчивостью.

Интересно, что в природе даллит и подолит встречаются в принципиально различных обстановках. Фосфоритовые конкреции Приднестровья сформировались в условиях «глубинного эпигенеза», близких к метаморфической стадии изменения осадочных пород (Копелиович, 1965). Даллит же распространен в фосфоритоносных корах выветривания. Согласно Д. МакКоннеллу (McConnell, 1960) даллитом также сложены иногда ископаемые окаменелые зубы позвоночных.

При всем том оба термина обозначают, как нам кажется, один и тот же апатитоподобный фосфат с замещением $C_2O_4^{2-} \rightarrow PO_4^{3-}$. Пределы изоморфизма в этом ряду пока не установлены. Неизвестно также, может ли указанный тип замещения сочетаться с описанным ранее франколитовым, но в принципе такая возможность не исключена.

Прежде чем перейти к следующей группе минералов, еще раз отметим, что иной — в сравнении с франколитом — характер изоморфизма фосфора и углерода в подолите не может вызывать сомнения. Что же касается конкретного способа замещения, то предлагаемый нами вариант $C_2O_4^{2-} \rightarrow PO_4^{3-}$ есть лишь гипотеза. Хотя некоторые факты и говорят в ее пользу, она, разумеется, требует дополнительного подтверждения методами структурного анализа.

## КАРБОНАТАПАТИТ ТИПА А

Многолетнюю историю имеет вопрос о замещении карбонатными группами одновалентных анионов на шестерной оси апатитов по типу $(CO_3^{2-} \rightarrow 2F^-)$. Эта гипотеза была выдвинута еще в «доструктурный» период изучения апатитовых минералов А. Швантке (Schwantke, 1905). В соответствии с ней В. Н. Чирвинский и трактовал состав подолита, присвоив ему эмпирическую формулу $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaCO_3$.

Позднее Д. МакКоннелл (Gruner, McConnell, 1937; McConnell, $1938_{1,2}$, 1952; и др.), Н. В. Белов (1939) и другие авторитетные исследователи полагали, что такой изоморфизм неприемлем с кристаллохимических позиций. Противоположную точку зрения защищали М. Мемель (Mehmel, 1931), Ф. Кербер и Г. Тремель (Körber, Trömel, 1932), С. Хендрикс с соавторами (Hendriks e. a., 1932). Она и была подтверждена Р. Валлеем (Wallayes, 1954), который в 1954 г. синтезировал апатитоподобный фосфат состава $Ca_{10}(PO_4)_6CO_3$ пропусканием сухой $CO_2$ над гидроксилапатитом при 900°С.

Высокотемпературному синтезу по методу Р. Валлея и характеристике апатитоподобной фазы указанного состава посвящена обширная литература (Trombe e. a., 1967, 1968; Bonel, Montel, 1964; Bonel, 1972; Two types..., 1969 и многие другие). В цикле работ французских минералогов эта фаза получила название «карбонатапатит типа А» (в отличие от франколита с замещением $CO_3^{2-} \rightarrow PO_4^{3-}$, названного «карбонатапатитом типа В»).

Ж. Бонель (Bonel, 1972) показал существование изоморфного ряда между синтетическим гидроксилапатитом и карбонатапатитом типа А: $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 \rightarrow Ca_{10}(PO_4)_6CO_3$. В этом ряду параметр $a_0$ элементарной ячейки плавно возрастает по мере замещения $2(OH)^-$ на $CO_3^{2-}$ от 9,42 до 9,56 Å.

Другая отличительная черта карбонатапатита типа А — положение полос колебаний групп $CO_3^{2-}$ в его ИК-спектре: 883,1465 и 1542 $см^{-1}$ (Bonel, Montel, 1964; Trombe e, a., 1967; Bonel, 1972) см. рис. 6,*4*).

Д. МакКоннелл, и поныне скептически относящийся к замещению по типу карбонатапатита А, утверждает, что в природных условиях данная фаза ни разу не была обнаружена (McConnell, 1973). Это верно лишь отчасти в том смысле, что неизвестны природные фосфаты, полностью (или хотя бы в основном) представленные этим минералом. Тем не менее карбонатапатит типа А присутствует в виде изоморфной примеси в других, преимущественно карбонатгидроксильных фосфатах.

Дж. Эллиотт в ИК-спектре зубной эмали обнаружил два типа карбонат-ионов. Используя поляризацию спектров, он показал, что $CO_3^{2-}$-группы, дающие полосы поглощения при 800, 1540 и 1545 $см^{-1}$, примерно параллельны шестерной оси апатита. Позиции этих групп как раз и отвечают замещению одновалентных анионов ($F^-$, $OH^-$). Другого типа $CO_3^{2-}$-группы — с полосами в области 873, 1412 и 1465 $см^{-1}$ — приблизительно перпендикулярны оси $6_3$; они занимают место $PO_4^{3-}$-тетраэдров.

Сравнивая интенсивности полос ИК-спектра, Дж. Эллнот (Elliott, 1964, 1969) заключил, что в позициях фтора или гидроксильной группы (замещение по типу А) в изученном им материале находится всего 5—10% общего количества карбонат-ионов.

В. Н. Столповская с соавторами (1975) и Л. Винанд (Winand, 1968) наблюдали в ИК-спектрах различных даллитов полосы и плечи в области 1548—1572 $см^{-1}$.

Р. Г. Кнубовец (1976) сообщает, что в ИК-спектрах поглощения некоторых фосфоритов (месторождений Кингисеппского, Тоолсе, Егорьевского) при увеличении толщины слоя образца и щели спектрофотометра фиксируются слабые дополнительные полосы колебаний $CO_3^{2-}$-групп в той же области, что и у карбонатапатита типа А.

Заканчивая рассмотрение карбонатапатита типа А, обратим внимание на еще один любопытный факт, касающийся взаимосвязи данной фазы с фосфатами подолитовой группы.

Ю. Н. Заниным и В. Н. Столповской (личное сообщение) и нами (см. рис. 6, *3*, *4*) установлено, что при прокалке даллитов и подолита и удалении их гидроксильных групп в ИК-спектре минералов появляется полоса колебаний групп $CO_3^{2-}$ в области 1540—1550 $см^{-1}$.

Это свидетельствует, что углеродсодержащие радикалы подолита ($C_2O_4^{2-}$) перегруппировываются и занимают места гидроксильных групп на шестерной оси кристалла, в результате подолит переходит в карбонатапатит типа А.

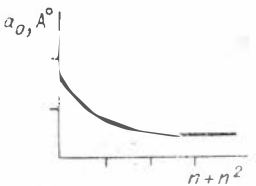
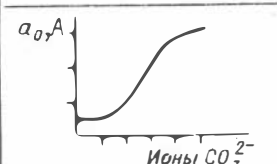
Подобные превращения для минералов с франколитовой схемой изоморфизма ($CO_3^{2-} \rightarrow PO_4^{3-}$) неизвестны.

* *
*

Прошло уже полвека с того времени, как была принципиально расшифрована структура апатита (Naray-Szabo, 1930; Mehmel, 1930). При дальнейших исследованиях обнаружено удивительное богатство и разнообразие деталей данной структуры, особенно в костных и осадочных фосфатах. Лишь самые грубые из этих деталей — наряду с химическим составом — были использованы в нашей классификации (табл. 6). Уже сейчас можно с уверенностью говорить о существовании деталей более низкого — в сравнении с отмеченными — порядка.

Таблица 6

**Фосфаты кальция фосфоритов**

| Тип изоморфизма углерода | Изоморфизм по оси $6_3$ | Название, формула | Параметры $a_0$ кристаллич. ячейки | Поведение при нагревании | Распространение |
|---|---|---|---|---|---|
| $CO_3^{2-} \rightarrow PO_4^{3-}$ | $F_2$ | Фторкарбонатапатит (франколит) $Ca_{10-n/2}(PO_4)_{6-n}(CO_3)nF_2$ $n=0 \div 1{,}5$ |   | Переходит во фторапатит при 750—850°C | Слагает огромное большинство промышленных фосфоритовых залежей и рудопроявлений первично-осадочного генезиса и кор выветривания |
| | OH,F | (Фтор) Гидроксилкарбонатапатит $Ca_{10-n/2}(PO_4)_{6-n}(CO_3)_n(F, OH)_2$ | $a_0=9{,}40-9{,}42$ Å | | Окаменелый костный и ракушечный фосфат (важный компонент руд некоторых месторождений); фосфоритоносные коры выветривания |
| $C_2O_4^{2-} \rightarrow PO_4^{3-}$ | $OH^- \gg F^-$ | Подолит (даллит) $Ca_{10-n/2}(PO_4)_{6-n}(C_2O_4)_n(OH)_2$ | | Переходит в карбонатапатит типа А при 900—1000 °C | Фосфоритоносные коры выветривания, «зоны глубинного эпигенеза» фосфоритов |
| $CO_3^{2-} \rightarrow 2(OH)^-$ | | Карбонатапатит типа А $Ca_{10}(PO_4)_6CO_3$ |   | Разлагается при $t>1200$°C | Как самостоятельная фаза получен только синтетически, в природе встречается в виде изоморфной примеси к даллиту |

Так, ИК-спектроскопические данные В. Н. Столповской с соавторами (1975) и результаты наших термогравиметрических исследований свидетельствуют о том, что в группе франколита ионы $CO_3^{2-}$ в позициях $PO_4^{3-}$ могут иметь разную пространственную ориентировку. Известны апатитоподобные фосфаты, которые содержат группы $HPO_4^{2-}$, переходящие при нагревании в пирофосфатные радикалы $P_2O_7^{2-}$ (Berry, 1967; и др.).

Изучение этих особенностей тем более важно, что все они, очевидно, отражают определенные физико-химические условия формирования и существования минералов.

## ЛИТЕРАТУРА


**Батурин Г. Н.** Современное и верхнечетвертичное фосфоритообразование на шельфах океанов. Автореф. докт. дис. М., 1975, 48 с.

**Белов Н. В.** Об изоморфных замещениях в группе апатита.— «Докл. АН СССР», 1939, т .22, с. 90—93.

**Блисковский В. З.** Геохимия и особенности концентрации элементов-примесей в фосфоритах. Автореф. канд. дис. М., 1969. 25 с.

**Блисковский В. З.** О курските и франколите.— «Литология и полезные ископаемые», 1976, № 3, с. 75—84.

**Блисковский В. З., Батурин Г. Н., Кузьмина Т. С.** О фосфатном веществе некоторых фосфоритов со дна океана.— «Литология и полезные ископаемые», 1975, № 4, с. 3—9.

**Блисковский В. З., Колесникова В. М., Кузьмина Т. С.** О фосфатах кальция из фосфоритов на севере Советской Прибалтики.— «Литология и полезные ископаемые», 1977, № 2, с. 81—87.

**Блисковский В. З., Фридман Н. Г., Кузьмина Т. С., Козлова Р. А.** Термографическое исследование фосфатного вещества фосфоритов.— В кн.: Вещественный состав фосфоритов. М., 1975, с. 105—141. (Тр. ГИГХС, вып. 30).

**Борнеман-Старынкевич И. Д., Белов Н. В.** Об изоморфных замещениях в карбонат-апатите.— «Докл. АН СССР», 1940, т. 26, № 8, с. 811—813.

**Борнеман-Старынкевич И. Д., Белов Н. В.** О карбонат-апатитах.— «Докл. АН СССР», 1953, т. 90, № 1, с. 89—92.

**Бушинский Г. И.** О минералогии и классификации фосфоритов в связи с использованием их в сельском хозяйстве.— «Изв. АН СССР. Серия геол.», 1954, № 1, с. 3—12.

**Бушинский Г. И.** Фосфаты кальция фосфоритов.— В кн.: Вопросы геологии агрономических руд. М., Изд-во АН СССР, 1956, с. 49—64.

**Васильева З. В.** Минералогические особенности и химический состав апатита.— В кн.: Апатиты. М., «Наука», 1968, с. 31—56.

**Вейдерма М. А.** О реакционной способности природных фосфатов.— «Труды Таллинского политехн. ин-та. Серия А», 1964, № 210, с. 305—314.

**Виноградов А. П.** Химический элементарный состав организмов моря. Ч. II, III. М.— Л., Изд-во АН СССР, 1937, т. II. 225 с.; 1944, т. IV. 273 с. (Тр. биогеохим. лаб. АН СССР).

**Гилинская Л. Г., Щербакова М. Я., Занин Ю. Н.** Углерод в структуре апатита по данным электронного парамагнитного резонанса.— «Кристаллография», 1970, т. 15, вып. 6, с. 1164—1167.

**Гриненко В. А., Блисковский В. З., Мигдисов А. А., Савина Л. И.** Изотопный состав серы и углерода в фосфоритах.— В кн.: VI Всесоюз. симпозиум по стабильным изотопам в геохимии. М., 1976 ,с. 13—14.

**Дир У., Хауи Р., Зусман Дж.** Породообразующие минералы. Т. 5. М., «Мир», 1966. 408 с.

**Занин Ю. Н.** Вещественный состав фосфатоносных кор выветривания и связанных с ними месторождений фосфатов. Новосибирск, «Наука», 1975. 310 с.

**К вопросу** о классификации молекулярной воды в минералах. М., «Недра», 1971. 78 с.

**Казаков А. В.** Химическая природа фосфатного вещества фосфоритов и их генезис. М., 1937. 74 с. (Тр. НИУИФ, вып. 139).

**Казаков А. В., Филиппова А. Г.** Структурные связи $CO_2$ в минералах фосфоритных фаций.— В кн.: Научно-исследовательские работы по удобрениям, инсектофунгисидам и серной кислоте за 1937 год. М., Госхимиздат, 1940, с. 60. (Тр. НИУИФ, вып. 147).

**Кнубовец Р. Г.** Результаты исследования фосфоритов методом инфракрасной спектроскопии.— В кн.: Литология фосфоритоносных отложений. М., «Наука», 1976, с. 124—136.

**Копелиович А. В.** Эпигенез древних толщ юго-запада Русской платформы. М., «Наука», 1965. 312 с.

**Кривопуцкая Л. М., Занин Ю. Н., Григорьева Т. Н.** Оценка степени совершенства кристаллической структуры апатитов различного генезиса методом фурье-анализа.— «Докл. АН СССР», 1976, т. 226, № 5, с. 1162—1165.

**Масленников Б. М., Кавицкая Ф. А.** О фосфатном веществе фосфоритов.— «Докл. АН СССР», 1956, т. 109, № 5, с. 990—992.

**Ньюман У., Ньюман М.** Минеральный обмен кости. М., Изд-во иностр. лит., 1961. 270 с.

**Попова З. Д.** Фосфаты кальция месторождения Сарысай.— В кн.: Вопросы минералогии и геохимии месторождений Казахстана. Алма-Ата, Изд-во АН КазССР, 1963, с. 218—246. (Тр. ИГН АН КазССР, т. 7).

**Розанов С. Н.** Химический и минералогический состав апатитов и фосфоритов СССР.— В кн.: Фосфоритование. М.— Л., ОНТИ, 1935, с. 29—46.

**Смирнов А. И.** Генетическое значение изоморфных замещений в фосфатных минералах фосфоритов.— В кн.: Физические методы исследования минералов осадочных пород. М., «Наука», 1966, с. 260—266.

**Смирнов А. И.** К систематике фосфатных минералов фосфоритных руд.— Инф. бюл. «Промышл. горн.-хим. сырья и природных солей (техническая и экономическая информация)», НИИТЭХИМ, 1969, № 2, с. 7—11.

**Смирнов А. И.** Вещественный состав и условия формирования основных типов фосфоритов. М., «Недра», 1972. 196 с. (Тр. ГИГХС, вып. 14).

**Смирнов А. И., Ивницкая Р. Б., Плотникова В. И., Фридман Н. Г.** О минералогической природе фосфатного вещества фосфоритных руд.— «Труды ГИГХС». М., Госхимиздат, 1958, вып. 4, с. 5—41.

**Соймонова О. Д., Слудская Н. Н.** Рентгенографическое исследование фосфоритов СССР.— В кн.: Агрономические руды СССР. Т. V. М.— Л., ГОНТИ, 1939, с. 101—106. (Тр. НИУИФ, вып. 146).

**Соймонова О. Д., Слудская Н. Н.** Рентгенографическое изучение фосфоритов СССР.— В кн.: Агрономические руды СССР. Т. VI. М.— Л., ГОНТИ, 1941, с. 189—194. (Тр. НИУИФ, вып. 149).

**Соколов А. С.** Литология в проблеме расширения ресурсов фосфатного сырья.— «Литология и полезные ископаемые», 1974, № 3, с. 108—129.

**Соколов А. С.** Литология фосфоритоносных отложений — главный путь установления закономерностей образования и размещения фосфоритов.— В кн.: Литология фосфоритоносных отложений. М., «Наука», 1976, с. 3—12.

**Столповская В. Н., Архипенко Д. К., Занин Ю. Н.** Инфракрасные спектры природных карбонатсодержащих апатитов из фосфоритов формации коры выветривания.— В кн.: Спектроскопия и рентгенография минералов. Новосибирск, «Наука», 1975, с. 36—44. (Тр. ИГиГ СО АН СССР, вып. 271).

**Фурман Е. П.** О минералогии фосфоритовых месторождений «Приднестровья.— «Вопросы минералогии осадочных образований». Львов, Изд-во Львовск. ун-та, 1954, вып. I, с. 58—116.

**Чирвинский В. Н.** Фосфориты Украины. Петроград, 1919. 52 с.

**Шатский Н. С.** Фосфоритоносные формации и классификация фосфоритовых залежей.— В кн.: Совещание по осадочным породам. Вып. 2. М., Изд-во АН СССР, 1955, с. 7—100.

**Berry E.** The structure and composition of some calcium — deficient apatites.— "Journ. Inorg. Nucl. Chem.", 1967, v. 29, N 2, p. 317—327.

**Böggild O.** Dahllit von Kangerdluarsuk.— "Zeit. für Krist.", 1920, Bd 55, Hf V/VI, S. 417—424.

**Bonel G.** Contribution a l'étude de la carbonatation des apatites. 1-Sinthese et etude des propoietes physico — chimiques des apatites carbonatees du type A.— "Ann. Chim.", 1972, t. 7, N 2, p. 65—88.

**Bonel G., Montel G.** Sur une nouvelle apatite carbonatée synthetique.— "Compt. rend. Acad. Sci.", 1964, t. 258, N 3, p. 923—926.

**Brögger W., Backström H.** Über den Dahllite, ein neues Mineral von Ödegarden, Bamle, Norwegen.— "Ak. Stockolm, Öfv.", 1888, Bd. 45, S. 493—499.

**Caro J., Hill W.** Characteristics and fertilizer value of phosphate rock from different fields.— "J. of agricult. a. food chemistry", 1956, v. 4, N 8, p. 684—687.

**Elliot J.** The interpretation of the infrared absorption spectra of some carbonate — containing apatites.— In: Proceed. of Intern. Sympos. on the composition, properties and fundamental structure of tooth enamel. London, 1964, p. 20—50.

**Elliot J.** Recent progress in the chemistry, crystal chemistry and structure of the apatite.— "Calc. tissue research", 1969, v. 3, N 4, p. 293—307.

**Gruner J., McConnell D.** The probleme of carbonate-apatites. The structure of francolite.— "Zeit. für Krist.", 1937, Bd 97, Abt. A, Hf. 3, S. 208—215.

**Hendricks S., Hill W.** The nature of bone and phosphate rock.— "Proc. Nat. Acad. Sci. USA", 1950, v. 36, N 12, p. 731—737.

**Hendricks S., Jefferson M., Mosley V.** The crystal structure of some natural and syntheticapatite-like substances.— "Zeit. für Krist.", 1932, Bd. 81, Hf 5/6, S. 352—359.

**Körber F., Trömel G.** Untersuchungen über Kalkphosphorsäure und Kalk — phosphorsäure — kieselsäure verbindungen.— "Zeit für Electrochem.", 1932, Bd 38, N 8a, S. 578—582.

**Lacroix A.** Sur la constitution mineralogique des phospholites francaises.— "Compt. rend de L'Acad. Sci.", $1910_1$, t. 150, N 20, p. 1213—1217.

**Lacroix A.** Mineralogique de la France et de ses colonies. T. 4. Paris, $1910_2$, p. 556.

**LeGeros Z.** Effect of carbonate on the lattice parameters of apatite.— "Nature", 1965, v. 206, N 4982, p. 403—404.

**McClellan G., Lehr J.** Crystal chemical investigation of natural apatites.— "Amer. Minek.", 1969, v. 54, N 9—10, p. 1374—1391.

**McConnell D.** A structural investigation of the isomorphism of the apatite group.— "Amer. Miner.", $1938_1$, v. 23, N 1, p. 1—20.

**McConnell D.** The probleme of the carbonate-apatites; a carbonate oxyapatite.— "Amer. Journ. Sci.", $1938_2$, v. 36, N 214, p. 296—303.

**McConnell D.** The probleme of the carbonate apatites. T. IV. Structural substitutions involving $CO_3$ and OH.— "Bull. Soc. franc. Mineral. Crist.", 1952, t. 75, N 7—9, p. 428—445.

**McConnell D.** The apatite-like mineral of sediments.— "Econ. Geol.", 1958, N 1, p. 110—111.

**McConnell D.** The crystal chemistry of dahllite.— "Amer. Miner.", 1960, v. 45, N 1—2, p. 209—216.

**McConnell D.** Inorganic, constituents in the shell of the living brachiopod Lingula.— "Geol. Soc. of Amer. Bull.", 1963, v. 74, N 3, p. 363—364.

**McConnell D.** Apatite, its chemistry, mineralogy, utilitation and geologic and biologic occurences. Wien — New York, 1973. 111 p.

**Mehmel M.** Über die Structur des Apatites.— "Zeit. für Krist.", 1930, Bd 75, S. 323—331.

**Mehmel M.** Beziehungen zwischen Kristallstructure und chemischer Formel des Apatites.— "Zeit. für physikalische Chem.", 1931, Abt. Bd. 15, S. 223—241.

**Naray — Szabo S.** The structure of apatite $(CaF)Ca_4(PO_4)_3$.— "Zeit. für. Krist.", 1930, Bd. 75, s. 387—398.

**Posner A., Stutman I., Lippincott E.** Hydrogenbonding in calcium.— dificient hydroxyapatites.— "Nature", 1960, v. 188, N 4749, p. 486.

**Reeves M., Saadi T.** Factors controlling the deposition of some phosphate-bearing strata from Iordan.— "Econ. Geol.", 1971, v. 66, N 3, p. 461—465.

**Samoiloff J.** Phosphorite.— In: Doelter's Handbuck der Mineralchemie. Dresden — Leipzig, 1913, S. 352—364.

**Schwantke A.** Über eine Pseudomorphose von Osteolith nach Kalispat und über kristallisierten Staffelit.— "Centr. f. Miner, Geol. und Paläont.", 1905, N 21, S. 641—646.

**Shaller W.** The probable indentity of podolite with dahllite.— "Amer. Journ. Sci.", 1910, v. 30, p. 309—311.

**Taborszky F.** Chemismus und Optik der Apatite.— "Neues Jahrb. Mineral Monatsh.", 1972, N 1, S. 79—91.

**Trombe J., Bonel G., Montel G.** Influence de la chaux sur la formation d'apatites carbonatées a haule temperature.— "Compt. rend. Acad. Sci. Ser.", 1967, t. 265, N 20, p. 1113—1116.

**Trombe J., Bonel G., Montel G.** Sur les apatites carbonatées preparées a haute temperature.— "Bull. Soc. Chim. France", 1968, N 4, 1708—1711.

**Tschirwinsky W.** Über Podolit, ein neues Mineral.— "Centr. für Miner. Geol. und Paläont.", 1907, S. 279—287.

**Tschirwinsky W.** Zur Frage die mineralogische Natur der russischen Phosphorite.— "Neues Jahrb. Mineral., Geol. und Paläont", 1911, Bd 2, S. 51—74.

**Two** types of carbonate substitution in the apatite structure.— "Experientia", 1969, v. 25, N 1, p. 5—7.

**Wallayes R.** Étude d'une apatite carbonatée obtenue par synthese dans l'état solide.— In: Sillicon, sulphur, phosphates Colloq. of Intern. union of pure and applied chemistry. Münster, Verlag chemie, 1954, p. 183—190.

**Washington H.** Dahllite from St. Paul's rock (Atlantic).— "Amer. Miner.", 1929, v. 14, N 10, p. 369—372.

**Winand L.** Etude physico-chimique de diverses carbonatapatites.— "Bull. Soc. Chimique France", 1968, N 4, p. 1718—1721.

# ПРЕОБРАЗОВАНИЯ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ ФОСФОРИТОВ В ПРОЦЕССЕ КАТАГЕНЕЗА И ВЫВЕТРИВАНИЯ И ВЛИЯНИЕ ЭТИХ ПРЕОБРАЗОВАНИЙ НА РАСТВОРИМОСТЬ

*Ю. Н. ЗАНИН, Л. М. КРИВОПУЦКАЯ, А. М. ВАХРАМЕЕВ, Г. М. ГУСЕВ, Н. М. ЛЕМИНА, А. Г. ЛУНДИН, А. Г. ЛОБОВ, А. П. РЯПОСОВ, Г. Д. УШАКОВ, Т. С. ЮСУПОВ*

*ИГиГ СО АН СССР, Новосибирск, Институт физики СО АН СССР, Красноярск*

Состав фосфатов кальция фосфоритов определяется обстановками их образования и последующего преобразования в условиях диагенеза, катагенеза (глубинного эпигенеза), метаморфизма и выветривания. Настоящая статья касается лишь преобразования химического состава и тонкой кристаллической структуры апатита фосфоритов в процессе катагенеза и выветривания.

Основными компонентами состава морских фосфоритов, определяемыми аналитически, являются, $P_2O_5$, $CaO$, $CO_2$, $Na_2O$, $F$, $H_2O^+$. В литературе приводится большое количество анализов природных фосфатов, но тем не менее по каждому типу фосфоритов (и тем более по отдельным месторождениям) имеется сравнительно малое количество анализов фосфатного вещества, выполненных достаточно полно и квалифицированно. В одних случаях это связано с тем, что анализировался не мономинеральный фосфатный материал, а фосфорит как порода; в других — нет достаточно полных определений; последнее касается в первую очередь определения $Na_2O$ и $H_2O^+$. Важным является и достоверность анализа по тем или иным компонентам. Все это весьма затрудняет сравнительный анализ состава фосфоритов различных месторождений по опубликованным данным.

В табл. 1 приведены содержания $P_2O_5$, $CaO$, $CO_2$, $F$, $Na_2O$, $H_2O^+$ в апатитах основных генетических типов морских фосфоритов; учитывались анализы, отвечающие наиболее богатым разновидностям фосфоритов или выделенному из них концентрату фосфатных минералов.

Все фосфориты разделены на две группы — подвергавшиеся и не подвергавшиеся воздействию факторов катагенеза. Влияние метаморфизма на состав кальциевых фосфатов, а именно, потеря ими в этом процессе структурно связанного карбонат-иона отмечалась многими авторами (Озеров и др., 1956, Смирнов и др., 1958; Смирнов, 1972). Механизм такого преобразования был рассмотрен Н. А. Красильниковой (1963). В последние годы рядом авторов (Занин, $1975_{1,2}$; Занин, Кривопуцкая, 1976; Соколов, 1976; Блисковский, 1976) развивалось положение о снижении содержания карбонат-ионов в апатите также и в процессе глубинного эпигенеза (катагенеза), т. е. в условиях сравнительно невысоких температур, не превышающих 200—300°С. Действительно, все фосфориты, претерпевшие погружение на глубину нескольких тысяч метров (см. табл. 1), характеризуются относительно низким содержанием $CO_2$. Было показано (Занин, Кривопуцкая, 1976), что отношение $CO_2$: $P_2O_5$ в фосфоритах, прошедших катагенез, колеблется в пределах 0,01—0,07 ($0,04 \pm 0,03$). В апатите морских фосфоритов, не претерпевших катагенеза, содержание $CO_2$ колеблется в широких пределах и за некоторыми исключениями более высокое, чем в претерпевших катагенез (см табл. 1). Таким образом, фосфориты, претерпевшие катагенез, характеризуются низким содержанием карбонат-иона в структуре, а не претерпевшие — как высоким, так и низким.

Таблица 1

**Химический состав некоторых фосфоритов по основным компонентам, вес. %**

| Месторождение, бассейн, район | Колич. проб | $P_2O_5$ | CaO | $Na_2O$ | F | $CO_2$ | $H_2O^+$ | $\frac{CO_2}{P_2O_5}$ | $\frac{Na_2O}{P_2O_5}$ | $\frac{H_2O^+}{P_2O_5}$ | Источник |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| *I. Фосфориты, не претерпевшие катагенеза* | | | | | | | | | | | |
| Желваковые | | | | | | | | | | | |
| Русская платформа | 10 | 30,34 | 47,59 | 1,35 | 2,86 | 5,44 | 4,39 | 0,18 | 0,044 | 0,14 | Данные авторов |
| | 11 | 30,59 | 48,01 | — | 3,27 | 5,94 | — | 0,19 | — | — | Смирнов, 1972 |
| Зернистые | | | | | | | | | | | |
| Северная Каролина | 2 | 29,81 | 47,89 | 1,23 | 3,32 | 4,38 | 3,95 | 0,13 | 0,041 | 0,13 | Rooney, Kerr, 1967 |
| | 1 | 31,5 | 48,02 | 1,45 | 2,6 | 5,32 | 5,23 | 0,17 | 0,048 | 0,18 | Данные авторов |
| | 1 | 30,56 | 47,50 | 0,96 | 3,76 | 4,90 | — | 0,16 | 0,031 | — | McClellan, Lehr, 1969 |
| | 2 | 30,7 | 48,9 | — | 3,60 | 5,30 | — | 0,17 | — | — | Smith, Lehr, 1966 |
| Флорида | 2 | 33,80 | 50,77 | 0,62 | 4,00 | 3,45 | — | 0,12 | 0,019 | — | McClellan, Lehr, 1969 |
| | 2 | 34,00 | 50,61 | 1,02 | 2,90 | 3,45 | 3,34 | 0,10 | 0,03 | 0,10 | Данные авторов |
| | 11 | 33,9 | 48,00 | — | 3,7 | 2,5 | — | 0,07 | — | — | Cathcart, 1964 |
| | 5 | 33,0 | 49,6 | — | 4,0 | 3,8 | — | 0,12 | — | — | Smith, Lehr, 1966 |
| Западная Африка: Сенегал | 2 | 37,92 | 52,72 | — | 3,51 | 1,6 | — | 0,04 | — | | World Survey ... , 1961 |
| | 1 | 37,46 | 52,42 | 0,17 | 3,83 | 1,65 | — | 0,04 | 0,005 | — | McClellan, Lehr, 1969 |
| Того | 1 | 37,29 | 51,71 | 0,12 | 3,32 | 1,27 | — | 0,03 | 0,003 | — | World Survey..., 1961 |

*Ракушечные*

| | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Маарду | 3 | 34,02 | 48,99 | 0,95 | 2,68 | 3,33 | 2,64 | 0,10 | 0,028 | 0,08 | Данные авторов |
| Кингисепп | 5 | 37,23 | 51,60 | 1,04 | 2,59 | 4,14 | 2,53 | 0,11 | 0,027 | 0,07 | » » |
| Маарду | 1 | 35,77 | 50,13 | — | 2,85 | 2,20 | — | 0,06 | — | — | Смирнов и др., 1974 |
| Кингисепп | 4 | 36,20 | 51,84 | — | 2,36 | 2,83 | — | 0,08 | — | — | То же |

*II. Фосфориты, претерпевшие катагенез*

Микрозернистые

| | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Бассейн Каратау (месторождения Аксай и Джанатас) | 5 | 35,17 | 49,94 | 0,76 | 2,9 | 2,0 | 1,12 | 0,06 | 0,021 | 0,032 | Данные авторов |
| Удско-Селемджинское междуречье (месторождение Лагап) | 2 | 28,6 | 40,42 | 0,33 | 3,4 | 0,84 | 0,26 | 0,03 | 0,011 | 0,01 | » » |
| Хубсугульский бассейн | 2 | 40,20 | 52,85 | — | 3,6 | 0,76 | — | 0,02 | — | — | Ильин, 1973 |
| Формация «Фосфория» | 60 | 30,5 | 44,0 | 0,6 | 3,1 | 2,2 | 1,6 | 0,07 | 0,02 | 0,05 | Gulbrandsen, 1967 |
| Австралия (северо-западный Квинсленд) | 10 | 36,26 | 49,48 | 0,24 | 3,4 | 1,27 | 0,77 | 0,04 | 0,007 | 0,02 | Cook, 1972 |
| | 4 | 37,7 | 52,00 | 0,36 | — | 1,11 | 1,02 | 0,03 | 0,01 | 0,03 | Trueman, Russell, 1971 |
| Китай (пластовые и конкреционные фосфориты) | 10 | 34,73 | 48,38 | 0,64 | 2,7 | 1,74 | 0,24 | 0,05 | 0,018 | 0,006 | Бушинский, 1966 |
| Антарктида * | 3 | 26,9 | 39,5 | 0,04 | 2,49 | 0,48 | — | 0,02 | 0,0015 | — | Cathcart, Shmidt, 1977 |

Желваковые

| | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Туруханское поднятие | 3 | 30,3 | 39,81 | 0,55 | 2,4 | 0,75 | — | 0,025 | 0,017 | — | Ивановская (устн. сообщ.) |
| о. Сахалин | 5 | 31,93 | 42,37 | — | 2,30 | 1,12 | — | 0,04 | — | — | Бродская, 1959 |

* Фосфориты, подвергавшиеся слабому метаморфизму.

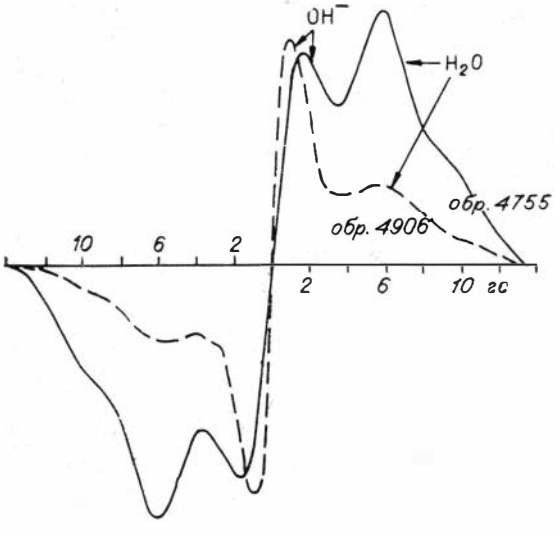
Изменению содержания $CO_2$ в морских фосфоритах отвечают изменения содержания по крайней мере еще двух компонентов — $Na_2O$ и $H_2O^+$. Сопряженность в изменении содержаний $CO_2$ и $Na_2O$ в апатитах фосфоритов была детально рассмотрена Дж. МакКлелланом и Дж. Лером (McClellan, Lehr, 1969); эта зависимость демонстрируется данными табл. 1, как и зависимость между содержаниями $CO_2$ и $H_2O^+$. При этом величина отношения содержаний $Na_2O:P_2O_5$ колеблется, по данным табл. 1 для фосфоритов, прошедших стадию катагенеза, от 0,0015 до 0,021, а не претерпевших катагенеза — от 0,027—0,028 до 0,041—0,044. Исключение среди последних составляют лишь фосфориты Западной Африки, характеризующиеся сравнительно низким содержанием как $Na_2O$, так и $CO_2$. Величины отношений содержаний $H_2O^+:P_2O_5$ в фосфоритах, претерпевших катагенез, составляют 0,006—0,03, т. е. заметно ниже, чем у не претерпевших катагенеза (0,07—0,14).

Исследование водородсодержащих группировок в апатитах фосфоритов методом ядерного магнитного резонанса показало, что в них присутствует наряду с гидроксил-ионами и структурная вода в форме $H_2O$, и снижение содержания $H_2O^+$ в претерпевших катагенез фосфоритах связано главным образом именно с потерей структурной воды (см. рисунок).

Таким образом, анализ природного материала приводит к выводу о выходе из структуры апатита при катагенезе наряду с карбонат-ионом также натрия и структурной воды. Ранее нами было показано также (Занин, Кривопуцкая, 1976), что процессы катагенеза способствуют совершенствованию тонкой кристаллической структуры минерала и в первую очередь уменьшению величины относительного микроискажения, а также снижению его растворимости (табл. 2).

Для проверки сделанных выводов о преобразовании состава и структуры апатита в процессе катагенеза представлялось интересным хотя бы грубое моделирование влияния на апатит фосфоритов факторов катагенеза — давления и температуры. Таким образом, ставилось целью не воспроизводство точных условий катагенеза, а лишь выявление воздействия на минерал отдельных факторов этого процесса.

В результате многократных экспериментов хорошо изучен факт перехода при нагревании карбонатфторапатита во фторапатит, т. е. потеря апатитом карбонат-иона (Bredig e. a., 1933; Андриевская и др., 1967; Кавицкая, 1962; Смирнов, 1972; и др.). В настоящей работе изучалось влияние на апатит повышенных температур и давлений; при




Спектральные линии ЯМР $^1H^-$, записанные при температуре $T=-120°C$, в фосфатах кальция фосфоритов. Обр. 4755 — не претерпевший воздействия факторов катагенеза высококарбонатный зернистый фосфорит Северной Каролины ($P_2O_5=31{,}5\%$, $CO_2=5{,}32\%$, $H_2O^+=5{,}23\%$); обр. 4906 — претерпевший катагенез микрозернистый фосфорит Каратау ($P_2O_5=37{,}5\%$, $CO_2=2{,}39\%$, $H_2O^+=1{,}00\%$).

Таблица 2

**Характеристика тонкой кристаллической структуры и лимоннорастворимости апатитового вещества фосфоритов различного генезиса**

| Месторождение, район | Колич. проб | Размер блоков когерентного рассеяния L(Å) | Среднеквадратичное микроискажение $\sqrt{\overline{\Delta\varepsilon^2}}$ | Относительное микроискажение ε | Относительная лимоннорастворимость* |
|---|---|---|---|---|---|
| *I. Фосфориты, не претерпевшие катагенеза* | | | | | |
| Желваковые | | | | | |
| Русская платформа | 13 | 370 | 0,48 | 0,0013 | 37 |
| Зернистые | | | | | |
| Флорида | 5 | 292 | 0,46 | 0,0018 | 26 |
| Северная Каролина | 1 | 262 | 0,71 | 0,0027 | 56 |
| Ракушечные | | | | | |
| Маарду | 6 | 444 | 0,50 | 0,0011 | 28 |
| Кингисепп | 8 | 285 | 0,48 | 0,0018 | 43 |
| *II. Фосфориты, претерпевшие катагенез* | | | | | |
| Микрозернистые | | | | | |
| Бассейн Каратау | 14 | 442 | 0,25 | 0,0006 | 16 |
| Хубсугульский бассейн | 1 | 288 | 0,27 | 0,0008 | — |
| Удско-Селемджинское междуречье | 4 | 414 | 0,25 | 0,0006 | 20 |

* Анализ по нашим пробам был проведен в химической лаборатории ГИГХСа.

этом анализировалось влияние на тонкую кристаллическую структуру апатита и содержание в нем $CO_2$, каждого из этих факторов раздельно и их совместное воздействие. Анализировалось также влияние нагревания на содержание в апатите натрия.

В процессе эксперимента проводилось нагревание апатита в условиях фиксированной температуры (900°С), но различного времени нагревания — от 0,5 мин до 5 ч (всего 12 экспозиций, табл. 3) и в условиях постоянного времени нагревания (2 ч), но различных температур — от 250 до 1250°С (табл. 4). Исходный апатит содержал в структуре 5,58% $CO_2$; изменение содержания $CO_2$ определялось рентгеновским методом. При нагревании апатита в условиях постоянного времени, но

Таблица 3

**Влияние продолжительности нагревания на содержание $CO_2$ и степень совершенства кристаллической структуры апатита ($T$=900°С)**

| Продолжительность нагревания, ч, мин | $2\theta^\circ$ (301) | $2\theta^\circ$ (311) | Содержание $CO_2$, % | $L$, Å | $\sqrt{\overline{\Delta\varepsilon^2}}$ | ε |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 35,78 | 42,47(8) | 5,58 | 305 | 0,45 | 0,015 |
| 0,5 мин | 35,75(6) | 42,42 | 4,60 | 329 | 0,44 | 0,0013 |
| 1 мин | 35,75 | 42,41 | 4,35 | 351 | 0,43 | 0,0012 |
| 2 мин | 35,71 | 42,35 | 3,35 | 370 | 0,39 | 0,0011 |
| 5 мин | 35,69 | 42,32 | 2,60 | 392 | 0,35 | 0,0009 |
| 10 мин | 35,68(9) | 42,32 | 2,55 | 443 | 0,32 | 0,0007 |
| 30 мин | 35,66 | 42,28 | 1,70 | 513 | 0,27 | 0,0005 |
| 1 ч | 35,63 | 42,24 | 0,85 | 597 | 0,16 | 0,0002(7) |
| 2 ч | 35,62 | 42,22 | 0,40 | 625 | 0,14 | 0,0002(2) |
| 3 ч | 35,60 | 42,20 | 0,00 | 681 | 0,11 | 0,0001(6) |
| 4 ч | 35,60 | 42,19 | 0,00 | 686 | 0,11 | 0,0001(6) |
| 5 ч | 35,60 | 42,20 | 0,00 | 680 | 0,11 | 0,0001(6) |

Таблица 4

**Влияние температуры нагревания на содержание $CO_2$ и степень совершенства кристаллической структуры апатита (время нагревания 2 ч )**

| Температура нагревания, °С | $2\theta^\circ$ (301) | $2\theta^\circ$ (311) | Содержание $CO_2$ в структуре, % | $L$, Å | $\sqrt{\overline{\Delta\varepsilon^2}}$ | $\varepsilon$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 35,78 | 42,47(8) | 5,58 | 305 | 0,45 | 0,0015 |
| 250 | 35,78 | 42,47 | 5,58 | 358 | 0,44 | 0,0012 |
| 500 | 35,77 | 42,45(6) | 5,15 | 406 | 0,40 | 0,0010 |
| 750 | 35,76 | 42,43 | 4,75 | 465 | 0,31 | 0,0007 |
| 900 | 35,62 | 42,22 | 0,40 | 625 | 0,14 | 0,0002 |
| 1000 | 35,60 | 42,20 | 0,00 | 710 | 0,09 | 0,0001(3) |
| 1100 | 35,60 | 42,20 | 0,00 | 693 | 0,11 | 0,0001(6) |
| 1250 | 35,60 | 42,20 | 0,00 | 661 | 0,22 | 0,0003(0) |

изменяющихся температур было обнаружено, что до температуры 1000°С размер блоков когерентного рассеяния растет от 305 до 710 Å (ранее Дж. Смитом и Дж. Лером (Smith, Lehr, 1966) был показан рост размеров кристаллитов (блоков когерентного рассеяния) по мере нагревания температуры до 1050°С), а значения среднеквадратичного и относительного микроискажений очень существенно уменьшаются: первого от 0,45 до 0,09, второго от 0,0015 до 0,0001. Степень совершенства кристаллической структуры в указанных условиях, таким образом, существенно возрастает. Однако при дальнейшем повышении температуры (до 1250°С) кристаллическая структура апатита вновь несколько ухудшается — уменьшается размер блоков когерентного рассеяния (до 661 Å) и заметно возрастают значения микроискажений — до 0,22 среднеквадратичного и до 0,0003 относительного. Увеличение времени воздействия постоянной температуры (900°С) от 30 с до 5 ч показало увеличение степени совершенства кристаллической структуры, стабилизировавшееся после 3 ч нагревания (см. табл. 3).

Эксперименты при высоких давлениях и температурах проводились на аппарате высокого давления с твердой средой, передающей давление (Верещагин и др., 1969).

Давление (квазигидростатическое сжатие) без воздействия температуры на образцы задавалось равным 10 кбар (24 ч), 20 кбар (72 ч), 30 кбар (4 ч) по серии образцов в количестве 3 шт. Во всех случаях происходит увеличение размера блоков когерентного рассеяния, некоторое понижение содержания $CO_2$ и уменьшение величин микроискажений (табл. 5).

Таблица 5

**Размер блоков когерентного рассеяния, величина микроискажений и содержание $CO_2$ апатитов, преобразованных под воздействием давления**

| № обр. | $P$, кбар | $L$, Å | $\sqrt{\overline{\Delta\varepsilon^2}}$ | $\varepsilon$ | $2\theta^\circ$ (301) | $2\theta^\circ$ (311) | $CO_2$, % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 4586 исх. | — | 374 | 0,40 | 0,0011 | 35,80 | 42,49 | 5,8 |
| 4586 | 10 | 381 | 0,39 | 0,0010 | 35,80 | 42,48 | 5,8 |
| 4586 | 20 | 419 | 0,36 | 0,0009 | 35,79 | 42,46 | 5,5 |
| 4586 | 35 | 447 | 0,29 | 0,0007 | 35,77 | 42,45 | 5,1 |
| 4924 исх. | — | 379 | 0,44 | 0,0013 | 35,73 | 42,39 | 3,8 |
| 4924 | 10 | 380 | 0,42 | 0,0011 | 35,73 | 42,38 | 3,8 |
| 4924 | 20 | 410 | 0,35 | 0,0009 | 35,72 | 42,36 | 3,3 |
| 4924 | 35 | 461 | 0,23 | 0,0006 | 35,71 | 42,35 | 3,2 |
| 4592 исх. | — | 465 | 0,68 | 0,0015 | 35,82 | 42,47 | 5,6 |
| 4592 | 10 | 481 | 0,62 | 0,0013 | 35,80 | 42,47 | 5.6 |
| 4592 | 20 | 528 | 0,47 | 0,0009 | 35,78 | 42,46 | 5.4 |
| 4592 | 35 | 571 | 0,43 | 0,0008 | 35,77 | 42,44 | 5,0 |

Таблица 6

**Размер блоков когерентного рассеяния, величина микроискажений и содержание $CO_2$ апатитов, преобразованных в условиях высоких температур и давлений**

| № обр. | $T$, °C | $P$, кбар | $L$, Å | $\sqrt{\Delta\theta^2}$ | $\varepsilon$ | $2\theta^\circ$ (301) | $2\theta^\circ$ (311) | $CO_2$, % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 4680 исх. | — | — | 390 | 0,30 | 0,0008 | 35,70 | 42,31 | 2,14 |
| 4680 | 140 | 1 | 400 | 0,26 | 0,0006 | 35,66 | 42,28 | 1,75 |
| 2941 исх. | — | — | 283 | 0,49 | 0,0017 | 35,64 | 42,25 | 1,00 |
| 2941 | 140 | 1 | 304 | 0,33 | 0,0011 | 35,63 | 42,24 | 0,90 |
| 2941 | 270 | 3,5 | 347 | 0,29 | 0,0008 | 35,61 | 42,23 | 0,65 |
| 4592 исх. | — | — | 465 | 0,68 | 0,0015 | 35,82 | 42,47 | 5,62 |
| 4592 | 1200 | 35 | 518 | 0,45 | 0,0008 | 35,64(5) | 42,24 | 1 |
| 4586 исх. | — | — | 374 | 0,40 | 0,0011 | 35,85 | 42,49 | 5,80 |
| 4586 | 1200 | 35 | 438 | 0,26 | 0,0006 | 35,69 | 42,28 | 1,75 |

Совместное воздействие температур и давлений проводилось при параметрах, отвечающих катагенезу (температуры 140 и 270°С при давлении соответственно 1 и 3,5 кбар), а также при экстремальных параметрах, более высоких, чем это реально имеет место не только при катагенезе, но и при метаморфизме (температуры 1200°С при давлении 35 кбар). Во всех условиях эксперимента наблюдалось улучшение кристаллической структуры апатита (табл. 6). При этом уменьшение величины микроискажений происходит тем сильнее, чем ниже была степень совершенства структуры у исходного апатита. В условиях температур и давлений, свойственных катагенезу, вынос $CO_2$ из структуры относительно невелик. Воздействие очень высокого давления — 35 кбар — при температуре 1200°С приводит, кроме заметного увеличения степени совершенства структуры, к формированию кальцита, выявляемого на рентгенограмме по характерной для него линии ($D$=3,03 Å), отсутствующей в исходном материале, и образующегося за счет синтеза продуктов разрушения апатита. Эти экспериментальные данные соответствуют опубликованным недавно выводам В. З. Блисковского (1976), полученным им на природном материале, о новообразованиях кальцита в фосфоритах, претерпевших глубинный катагенез.

Рассмотрим влияние нагревания на содержание натрия в фосфате. Анализ фосфата, подвергавшегося нагреванию до 1100°С, не показал существенной разницы в содержании $Na_2O$ по сравнению с исходной пробой (табл. 7), как и ожидалось, имея в виду, что, если при нагревании натрий и выходит в повышенном количестве из структуры, он должен был сохраняться в продуктах прокаливания в виде окиси натрия. Удаление последнего легко может быть осуществлено путем воздействия на продукты прокаливания водой с образованием водорастворимого Na(OH). С этой целью подвергавшийся нагреванию при указанной выше температуре материал кипятился в дистиллированной воде; для контроля этой же операции подвергался и исходный фосфат. Анализ остаточного после прокаливания и обработки водой продукта показал (табл. 7), что в нем сохранилось лишь около 60% исходного количества окиси натрия, т. е. можно видеть, что натрий выносится из структуры при повышенных температурах весьма энергично.

Таблица 7

**Содержание $Na_2O$ в пробе 4665 до и после нагревания при $T$=1100° и последующего кипячения в дистиллированной воде**

| Характер обработки | Содержание $Na_2O$, % |
|---|---|
| 1. До обработки водой | |
| Исходный материал | 1,22 |
| Прокаленный материал | 1,11 |
| 2. После обработки водой | |
| Исходный материал | 1,17 |
| Прокаленный материал | 0,68 |

Преобразование состава фосфоритов в процессе выветривания рассматривалось многими исследователями (Казаков, 1938, Бушинский, 1951 и др.). Имеются также работы, где сопоставляется состав первичных и вторичных (гипергенных) кальциевых фосфатов (Динс, 1969; Блисковский, Демина, 1973; и др.). В этих работах, однако, не ставилась задача выяснения изменения состава и структуры исходного (первичного) апатита в процессе выветривания. Применительно к изменению состава авторами была показана (Гусев и др., 1976) такая последовательность выноса элементов из кристаллической решетки апатита при его выветривании (выщелачивании): фтор — кальций — фосфор.

Одновременно с изменением состава в процессе выветривания наблюдается и ухудшение тонкой кристаллической структуры апатита, как это видно при сравнении свежего фосфатного материала месторождения ракушечных фосфоритов Маарду с выветрелым фосфатным ракушняком месторождения Кингисепп (см. табл. 2). Как видим, на месторождении Маарду средний размер блоков когерентного рассеяния равен 444 Å, а на месторождении Кингисепп — лишь 285 Å; величины относительных микроискажений равны соответственно 0,0011 и 0,0018. Различной является и растворимость этих фосфатов, а именно относительная растворимость по изученным образцам составляет на месторождении Маарду 28%, на месторождении Кингисепп — 43%. Мы связываем приведенные различия свойств фосфатов месторождений Маарду и Кингисепп с процессами выветривания, затронувшими, как сказано, фосфориты последнего из этих месторождений.

С целью проверки этого вывода изучалось влияние на тонкую кристаллическую структуру апатита агрессивных растворов и сверхтонкого измельчения. В результате было установлено (Кривопуцкая, и др., 1976, 1978), что в процессе диспергирования в различных средах происходит уменьшение размеров блоков когерентного рассеяния и возрастание величины относительного микроискажения, т. е. ухудшение тонкой кристаллической структуры фосфата. При сверхтонком измельчении апатита магматического генезиса в течение 20 мин в лимонной кислоте перешло в раствор 29% исходного содержания $P_2O_5$, т. е. такое же количество, как и из ракушечных фосфоритов Русской платформы.

## ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

В процессе катагенеза происходит вынос из структуры апатита карбонат-иона, натрия, а также структурной воды ($H_2O$), сопровождающейся возрастанием степени совершенства тонкой кристаллической структуры вещества и понижением его растворимости. В условиях совместного экспериментального воздействия повышенных температур и давлений на высококарбонатный апатит фиксируется новообразованный кальцит, отсутствовавший в исходном материале и образованный из продуктов разрушения апатита. Выветривание апатита приводит к снижению степени совершенства тонкой кристаллической структуры и существенному возрастанию растворимости. При разрушении апатита из его структуры в первую очередь выносится фтор, далее — кальций и фосфор.

## ЛИТЕРАТУРА

**Андриевская Н. Ф., Круглов А. А., Щипанова О. В.** Некоторые результаты изучения природных фосфатов кальция методом инфракрасной спектроскопии.— «Зап. Всес. минералог. об-ва. Вторая серия», 1967, ч. 96, вып. 6, с. 679—688.

**Блисковский В. З.** О курските и франколите.— «Литология и полезные ископаемые», 1976, № 3, с. 75—84.

**Блисковский В. З., Батурин Г. Н., Кузьмина Т. С.** О фосфатном веществе некоторых фосфоритов со дна океана.— «Литология и полезные ископаемые», 1975, № 3.

**Блисковский В. З., Демина Л. Е.** Апатит и франколит из Ковдорского массива.— «Информ. бюл. Промышленность горно-хим. сырья (техн. и эконом. информация)», 1973, № 4, с. 9—13.

**Бродская Н. Г.** Фосфатонакопление в третичных отложениях Сахалина.— «Сообщения СахКНИИ», 1959, вып. 7, с. 60—106.

**Бушинский Г. И.** О выветривании фосфоритов.— В кн.: Памяти академика А. Д. Архангельского. М., Изд-во АН СССР, 1951, с. 593—600.

**Бушинский Г. И.** Древние фосфориты Азии и их генезис. М., «Наука», 1966. 195 с. (Тр. ГИН АН СССР, вып. 149).

**Верещагин Л. Ф., Семерчан А. А., Кузьмин Н. Н., Садков Ю. А.** Измерение электрического сопротивления Rb, Cs и Ca под давлением.— «Докл. АН СССР», 1969, т. 186, № 5, с. 1045—1047.

**Гусев Г. М., Занин Ю. Н., Кривопуцкая Л. М., Лемина Н. М., Юсупов Т. С.** Преобразование состава апатита в условиях выветривания и выщелачивания.— «Докл. АН СССР», 1976, т. 229, № 4, с. 971—973.

**Динс Т.** Геолого-экономическая характеристика карбонатитов Африки.— В кн.: Карбонатиты. М., «Мир», 1969.

**Занин Ю. Н.** Вещественный состав фосфатоносных кор выветривания и связанных с ними месторождений фосфатов. Новосибирск, «Наука», $1975_1$. 210 с.

**Занин Ю. Н.** Фосфатоносные коры выветривания и связанные с ними месторождения фосфатов. Автореф. докт. дис. Новосибирск, $1975_2$. 71 с.

**Занин Ю. Н., Кривопуцкая Л. М.** Преобразование апатитового вещества фосфоритов при катагенезе.— «Докл. АН СССР». 1976, т. 230, № 6, с. 1414—1416.

**Занин Ю. Н., Кривопуцкая Л. М.** Тонкая кристаллическая структура апатитового вещества фосфоритов и ее геологическая интерпретация.— «Литология и полезные ископаемые», 1977, № 3, с. 78—93.

**Ильин А. В.** Хубсугульский фосфоритоносный бассейн. М., «Наука», 1973. 167 с.

**Кавицкая Ф. А.** О структурных особенностях фосфатного вещества фосфоритов.— В кн.: Геология месторождений фосфоритов. М., Госгортехиздат, 1962, с. 280—289.

**Казаков А. В.** Литология и процессы выветривания фосфатной колонки Егорьевской группы месторождений.— В кн.: Фосфориты Московской области. М.— Л., ОНТИ, 1938, с. 128—165.

**Красильникова Н. А.** О флюорите в фосфоритах.— «Литология и полезные ископаемые», 1963, № 3, с. 141—144.

**Кривопуцкая Л. М., Григорьева Г. Н., Юсупов Т. С.** Структурные изменения апатита, диспергированного в различных средах.— В кн.: Моделирование и физико-химия литогенеза. Новосибирск, 1976, с. 30—39.

**Кривопуцкая Л. М., Лемина Н. М., Гусев Г. М.** Изменения структуры и химического состава механически активированного апатита при выщелачивании в различных средах.— «Изв. СО АН СССР», 1978, № 4.

**Озеров Р. П., Гриншпан Л. Б., Бушинский Г. И.** Некоторые рентгеноструктурные данные минералов группы апатита.— «Зап. Всес. минералог. об-ва», 1956, т. 85, № 3, с. 303—309.

**Смирнов В. И., Ивницкая Р. Б., Плотникова В. И., Фридман Н. Г.** О минералогической природе фосфатного вещества фосфоритных руд. М., Госхимиздат, 1958. (Тр. ГИГХС, вып. 4).

**Смирнов А. И.** Вещественный состав и условия формирования основных типов фосфоритов. М., «Недра», 1972, 195 с.

**Смирнов А. И., Буробина Т. Я., Журавлева Э. К., Карпова Н. М., Платова М. Н.** К вопросу о минералогии фосфоритных руд Прибалтийского бассейна.— В кн.: Геология месторождений фосфоритов». М., 1974, с. 52—67. (Тр. ГИГХС, вып. 26).

**Соколов А. С.** Литология фосфоритоносных отложений — главный путь установления закономерностей образования и размещения фосфоритов.— В кн.: Литология фосфоритоносных отложений, М., «Наука», 1976, с. 3—12.

**Bredig M. A., Franck H. H., Füldner H.** Beiträge zur Kenntnis der Kalkphosphorsäure — verbindungen.— "Z. für Electrochem.", 1933, Bd. 39, N 12, S. 959—969.

**Cathcart J. B.** Economic geology of the Keysville quadrangle, Florida.— "U. S. Geol. Survey Bull. 1128". Washington, 1964.

**Cathcart J. B., Schmidt D. L.** Middle paleozoic sedimentary phosphate in the Pensacola Mountains, Antarctica.— "U. S. Geological Survey Professional Paper 456-E, p. 18".

**Cook P. J.** Petrology and geochemistry of the phosphate deposits of Northwest Queensland, Australia.— "Econ. Geol.", 1972, v. 67, N 8, 1193—1213.

**Rooney T. P., Kerr P. F.** Mineralogic nature and origin of phosphorite, Beufort County, North Carolina.— "Geol. Soc. of Am. Bull.", 1967, v. 78, N 6, p. 731—738.

**Russell R. T., Trueman N. A.** The geology of the Duches phosphate deposits, Northwestern Queensland, Australia.— "Econ. Geol.", 1971, v. 66, N 8, p. 1186—1214.

**McClellan G., Lehr J.** Crystal chemical investigation of natural apatites.— "Amer. Mineral.", 1969, v. 54, N 9—10, p. 1374—1391.

**Smith J. P., Lehr J. R.** On X — ray investigation of carbonate-apatites.— "J. Agr. and Food Chem.", 1966, v. 14, N 4, p. 342—349.

**World** Survey of phosphate deposits. London, British Sulphur Corp., 1961, v. 3.

# РЕДКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ В ФОСФОРИТАХ
## (распространение, генезис и практическое использование)

*В. Н. ХОЛОДОВ, Д. А. МИНЕЕВ*
*ГИН АН СССР, ИМГРЭ МГ СССР, Москва*

### ИЗОМОРФИЗМ АПАТИТА И ЭЛЕМЕНТЫ-ПРИМЕСИ

В последнее время в СССР и за рубежом отчетливо проявляется интерес к изучению геохимии фосфора в магматических породах. А. Е. Ферсман (1959), В. И. Герасимовский (1968), Ф. Л. Смирнов (1968), А. А. Беус (1972), C. B. Moore (1973), V. E. McKelvey (1973) и др. в своих работах доказали, что наиболее важными носителями фосфора среди разнообразных магматических образований являются основные габброидные породы и главным образом щелочные океанические базальты и габбро. С основными и щелочными магматическими породами связано повышенное содержание акцессорного апатита; иногда к ним приурочены и гнстеромагматические залежи апатит-титаномагнетитовых руд. Однако наиболее крупные месторождения апатитовых руд обычно сосредоточены среди щелочных массивов нефелиновых сиенитов и карбонатитов.

Магматический апатит, как всякая другая крупнокристаллическая фаза, является более удобным объектом для изучения элементов-примесей, нежели тонкодисперсные или скрытокристаллические осадочные фосфориты. По своим кристаллохимическим особенностям, а также благодаря широкому диапазону условий образования апатит представляет собой минерал, в котором широко развиты различные изоморфные замещения. Так, общеизвестно, что если общую формулу апатита записать как

$$Me_{10}X_6O_{24}Y_2,$$

то в нем окажутся следующие элементы:

$Me = Ca^{2+}, Mn^{2+}, Mn^{3+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, TR^{3+}, Na^{+}$

$X = P^{5+}, Si^{4+}, C^{4+}, S^{6+}, Mn^{7+}$

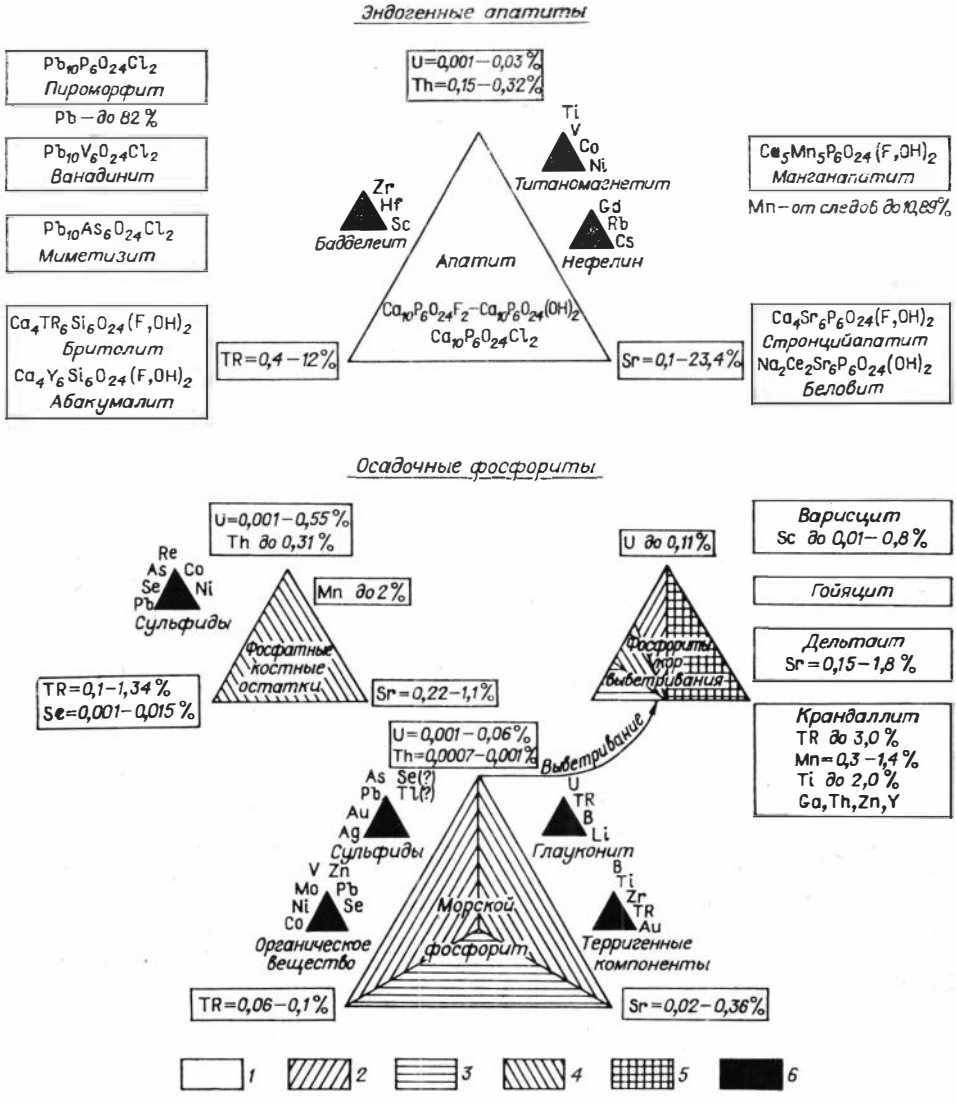
$Y = F^{-}, Cl^{-}, (OH)^{-}, O^{2-},$

т. е. в апатите проявляется и изовалентный, и гетеровалентный изоморфизм.

Среди всех перечисленных элементов наибольший теоретический и практический интерес представляют постоянно присутствующие в апатите стронций и редкие земли (см. рисунок).

Стронций в природных апатитах распределен крайне неравномерно; его содержания колеблются от сотых долей до 11,42 и даже 23,66% (Васильева, 1968).

В апатитах из кислых и основных магматических пород количество стронция ничтожно, но оно существенно повышается в апатите щелочных пород; в последнем случае $Ca^{2+}$ одновременно замещается стронцием и редкими землями. Так, в стронциевом апатите штата Монтана (США) 11,6% SrO (Larsen e. a., 1952), а в апатите Кольского полуострова обнаружено до 23,4% SrO и до 4,9% редких земель (Дудкин, 1959). Иногда содержание стронция так повышается, что могут образовываться стронциевые аналоги апатита — беловит, стронций-апатит (46% SrO) и др. (Бородин, Казакова, 1954).




Распределение редких элементов в апатитах и в различных типах морских фосфоритов.

*1* — кристаллический апатит; *2* — тонкодисперсный фторапатит ($Ca_{10}P_6O_{24}F_2$); *3* — курскит ($Ca_{10}P_{4,5}(OH)_{1,5}O_{22,5}F_2$); *4* — франколит ($Ca_{10}P_{5,2}C_{0,8}(OH)O_{23,2}F_{1,8}$); *5* — алюмофосфаты; *6* — редкие элементы в сопутствующих минералах.

Редкие земли распределяются в апатитах сходно со стронцием; максимальные их количества (до 11% $\Sigma TR_2O_2$) устанавливаются в апатитах щелочных пород (Fleischer, Altschuler, 1969). По составу редкоземельных элементов апатит — комплексный минерал, в котором могут превалировать и существенно иттриевые, и существенно цериевые земли. В апатитах промышленных месторождений из щелочных, ультраосновных пород и карбонатитов преобладают цериевые разновидности.

Кроме стронция и редких земель в магматогенных апатитах постоянно присутствуют уран и торий. З. Альтшулер с сотрудниками (Altschuler e. a., 1958) установили, что содержание урана в них обычно колеблется от 0,001 до 0,01%, а Э. Хейнрих (1962) подчеркнул, что содержание $ThO_2$ в них часто достигает 0,15—0,32%. Таким образом, главная отличительная особенность магматических апатитов от осадоч-

ных заключается в том, что в первых количество тория, как правило, в 3—4 раза превышает содержание урана. По материалам Э. В. Васильевой (1968) в апатитах очень часто присутствует марганец; иногда его содержание достигает 10,8%, он изоморфно входит в кристаллическую решетку минерала и образует группу манганапатитов. Остальные примеси в апатитах изучены еще очень слабо. У. А. Дир, Р. А. Хауи и Д. Зусман (1966) отмечают, что, несмотря на существование свинцового аналога апатита — пироморфита, количество свинца в них редко превышает 0,001%.

Химическое исследование 12 проб хибинских апатитов, проведенное М. И. Волковой и Б. И. Мелентьевым (1939), показало, что в них содержалось 0,00006—0,000024% $As_2O_5$; ~0,001% $V_2O_5$; 0,00% $TiO_2$; 0,001—0,01% $ZrO_2$. Известно также, что в синтетических апатитах, полученных лабораторным путем в качестве изоморфных примесей, присутствовали Pb, Ba, Sr, TR, Ni, Zn, Cr (Jaffe, 1951).

Подводя некоторые итоги, можно сказать, что изучение состава элементов-примесей в магматогенных апатитах продвинулось пока вперед очень мало. Между тем оно, бесспорно, является очень важной задачей редкометальной геохимии. Не вызывает сомнения, что знание геохимического состава апатитов, с одной стороны, может приоткрыть завесу над поведением элементов-примесей в фосфоритовых месторождениях и помочь объяснить процессы, приводящие к накоплению малых, редких и радиоактивных элементов в тонкодисперсных фосфатных минералах. С другой стороны, сравнение состава элементов-примесей в апатитах магматического происхождения и в осадочных фосфоритах одних и тех же регионов может внести много нового в представление о происхождении месторождений осадочных фосфоритов, которые, по последним данным Г. И. Бушинского (1963), В. Н. Холодова (1973) и др., могут быть гораздо теснее связаны с определенными питающими провинциями, чем это представляют себе некоторые сторонники гипотезы А. В. Казакова.

## РЕДКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ В МОРСКИХ ФОСФОРИТАХ И В СОПУТСТВУЮЩИХ ИМ КОМПОНЕНТАХ

Распространение элементов-примесей в осадочных морских фосфоритах изучалось Я. В. Самойловым (1911—1915), В. П. Русаковым (1932, 1933), а позднее В. Н. Холодовым (1963, 1966, 1972, 1973), В. З. Блисковским ($1969_{1,2}$), В. З. Блисковским и др. (1967, 1968, $1969_{1,2}$), Д. А. Минеевым (1969, 1974), В. Н. Холодовым и В. З. Блисковским (1976); этой проблемы касались и зарубежные исследователи (Jacob e. a., 1933; Krauskopf, 1955; Gulbrandsen, 1960; Altschuler e. a., 1958, 1967; Altschuler, 1973; McKelvey e. a, 1950; Swaine, 1962; Tooms e. a., 1969).

В результате проведенных исследований было установлено, что морские, слабо измененные вторичными процессами фосфориты также постоянно содержат U, ΣTR, Sr (см. рисунок); кроме того, в них иногда концентрируются Ti, Zr, Au, B, Li, Pb, As, Ag, реже V, Mo, Ni, Co, Se.

Радиоактивность морских фосфоритов в основном обусловлена присутствием урана, содержание которого колеблется от 0,001 до 0,06%. Характерно, что отношение Th/U обычно не поднимается выше 0,2 (Хейнрих, 1962; Левина, Смилкстын, Карпов, 1976). Известно также, что в фосфоритах и фосфоритоносных породах часто обнаруживается линейная зависимость между содержанием урана и фосфора;

она недавно была подробно исследована В. М. Гавшиным, В. А. Бобровым и Л. С. Зоркиной (1974), а также М. А. Беляковым, Э. П. Терентьевым и В. А. Акиндиным (1976). В некоторых изученных случаях сильная положительная корреляционная зависимость между $P_2O_5$ и ураном ослабляется; чаще всего это отмечается в тех породах, где наряду с фосфором присутствуют глинистые минералы, органическое вещество или гидроокислы железа, являющиеся дополнительными концентраторами этого металла (Карпова и др., 1976).

Принято считать, что уран в фосфоритах входит в кристаллическую решетку апатитовых минералов (McKelvey, 1956; Хейнрих, 1962; Гавшин и др., 1973), однако эксперименты по осаждению гидроксилапатитом урана из морской воды, проведенные Ю. П. Никольской и М. И. Таранцевой (1967), а также М. И. Таранцевой (1969), позволили предположить в этом процессе хемосорбцию с образованием новой фазы — кальциевого отенита. В недавних работах С. Д. Левиной с соавторами (1976) с помощью электронной микрорадиографии в фосфоритах, содержащих 0,0*n*% урана, были обнаружены уранинниты, коффиниты, урановые слюдки и другие самостоятельные минеральные формы, образующие сгустки и оторочки вокруг микрокристаллов.

Вопрос о времени образования радиоактивности фосфоритов в значительной степени решается наблюдениями над современными и четвертичными фосфоритовыми конкрециями в морях и океанах. Как показал Г. Н. Батурин (1975), концентрация урана в 100 образцах океанских конкреций и фосфатных пород колеблется от 0,0001 до 0,052%; это примерно соответствует содержаниям урана в древних фосфоритах и позволяет думать, что основная масса урана связывается с $P_2O_5$ еще в морской или иловой воде, на ранних стадиях формирования стяжений, посредством сорбции и хемосорбции; дальнейшие процессы раскристаллизации и автолиза приводят к обособлению собственно урановых минералов в фосфатной массе.

Редкие земли в морских фосфоритах присутствуют постоянно, однако их средние количества здесь ($\Sigma TR_2O_3 = 0{,}06—0{,}10\%$) обычно на порядок уступают содержаниям в магматогенных апатитах.

Средний состав редкоземельных элементов в магматических и осадочных апатитах также существенно отличается между собой; как в свое время установил Д. А. Минеев (1972), осадочные морские фосфориты содержат почти в 2 раза больше количества иттрия, что объясняется повышенной растворимостью этого элемента в морской воде, в которой также содержится избыток иттрия. Наряду с повышенной растворимостью иттрия состав морской воды изменяется также за счет извлечения из нее церия; этот элемент, как отметил Е. Д. Гольдберг (Goldberg, 1961), легко окисляется до четырехвалентного состояния и активно сорбируется марганцем, включаясь в состав океанических конкреций.

В табл. 1 приведены содержание и состав лантаноидов в 34 пробах фосфоритов, исследованных авторами совместно с В. З. Блисковским (Блисковский и др., $1969_{1,2}$), а в табл. 2 даются литературные и собственные наши данные по содержанию РЗЭ в фосфоритах различных месторождений Мира. Табл. 2 объединяет результаты более 200 анализов, из которых более половины относится к фосфоритам хр. Каратау.

Обращают на себя внимание, с одной стороны, необычайно высокие содержания РЗЭ (см. табл. 2) в ордовикских р а к у ш н я к о в ы х фосфоритах Сибири и в конкрециях Подолии, а с другой, чрезвычайно низкие — в карбонатных фосфоритах Горной Шории. Однако, если отбросить явные и редкие аномалии и отнести $\Sigma TR_2O_3$ на единицу $P_2O_5$, колебания заметно сглаживаются и определенно выявляется удивительная м о н о т о н н о с т ь распределения редких земель среди

**Содержание и состав редкоземельных**

| № п/п | Месторождение | Краткая характеристика материала | Содержание | | | Отношение $\frac{\Sigma TR_2O_3}{P_2O_5} \cdot 10^3$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | $P_2O_5$ | нераст. ост. | $\Sigma TR_2O_3$ | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 1 | Егорьевское | Желваковый фосфорит, концентрат фосфоритной муки | 20,50 | 22,74 | 0,044 | 2,15 |
| 2 | » | Желваковый фосфорит, первичный концентрат | 21,18 | 17,30 | 0,033 | 1,56 |
| 3 | Вятско-Камское | То же | 23,35 | 17,29 | 0,062 | 2,66 |
| 4 | Богдановское | » | 18,40 | 35,34 | 0,030 | 1,63 |
| 5 | Щигровское | Желваковый фосфорит, концентрат электростатической сепарации | 23,78 | 17,94 | 0,027 | 1,14 |
| 6 | » | Желваковый фосфорит, первичный концентрат | 16,00 | 44,19 | 0,018 | 1,12 |
| 7 | Полпинское | То же | 16,11 | 45,66 | 0,025 | 1,55 |
| 8 | Подбужское | » | 18,25 | 36,95 | 0,034 | 1,86 |
| 9 | Кимовское | » | 17,19 | 26,62 | 0,042 | 2,43 |
| 10 | Насын-Куль, Каратау | Пластовый метаморфизованный фосфорит | 31,11 | 4,02 | 0,111 | 3,57 |
| 11 | Маарду | Ракушняковый фосфорит, флотоконцентрат | 21,57 | 37,39 | 0,025 | 1,15 |
| 12 | Гулиобское | Зернистый фосфорит, флотоконцентрат | 25,12 | 15,41 | 0,055 | 2,19 |
| 13 | Гуру-Фатьминские | Зернистый фосфорит, технологическая проба | 7,65 | 58,49 | 0,024 | 3,16 |
| 14 | Гурьевское | Ракушняково-зернистый фосфорит, технологическая проба | 6,55 | 62,45 | 0,075 | 11,54 |
| 15 | » | Фосфоритный конгломерат, штуфная проба | 12,26 | 46,57 | 0,200 | 16,2 |
| 16 | Ангаро-Илимский р-н | Ракушняково-зернистый фосфорит, штуфная проба | 15,05 | 23,28 | — | — |
| 17 | То же | Ракушняковый фосфорит, штуфная проба | 15,56 | 53,48 | 0,29 | 18,7 |
| 18 | » | Чистая фосфатная фракция предыдущего образца | 35,16 | 3,73 | 0,35 | 9,95 |
| 19 | Сейбинское | Пластовый фосфорит, штуфная проба | 26,92 | 31,92 | 0,025 | 0,93 |
| 20 | Тамалыкское | То же, технологическая проба | 7,33 | 33,70 | 0,019 | 2,60 |
| 21 | Бас. р. Ии, Восточное Присаянье | То же, штуфная проба | 15,13 | 50,91 | 0,019 | 1,26 |
| 22 | Белкинское * | То же, штуфы из технологической пробы | 20,34 | 1,00 | 0,005 | 0,25 |
| 23 | Бас. р. Эрзин, Тува | То же, штуфная проба | 19,18 | 21,50 | 0,030 | 1,56 |
| 24 | Сейбинское | Вторичный фосфорит, технологическая проба | 11,80 | 66,56 | 0,050 | 4,24 |
| 25 | Тамалыкское | Вторичный фосфорит, технологическая проба | 22,97 | 32,65 | 0,004 | 0,17 |
| 26 | Белкинское | То же | 17,85 | 29,61 | 0,035 | 1,96 |
| 27 | Белоусинское | Вторичный фосфорит, штуфная проба | 33,00 | 8,56 | 0,021 | 0,64 |
| 28 | Хараулах, ЯАССР | Конкреция фосфорита | 12,07 | 54,09 | 0,150 | 12,40 |
| 29 | Слюдянское | Метаморфогенный апатит | 40,11 | 0,45 | 0,032 | 0,80 |
| 30 | Лао-Кай, ДРВ | Пластовый метаморфизованный фосфорит, штуфная проба | 37,83 | 3,77 | 0,031 | 0,82 |

элементов в изученных образцах, %

| Состав лантаноидов | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| La | Ce | Pr | Nd | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tu | Yb | Lu |
| 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 | 21 |
| 17,3 | 49,5 | 3,7 | 19,2 | 2,9 | 0,4 | 3,6 | 0,3 | 1,9 | — | 0,9 | — | 0,4 | 0,1 |
| 21,6 | 47,8 | 3,2 | 18,5 | 2,5 | 0,5 | 3,1 | 0,2 | 1,7 | — | 0,6 | — | 0,3 | — |
| 16,3 | 45,1 | 3,3 | 22,6 | 3,5 | 0,4 | 3,3 | 0,5 | 2,4 | 0,4 | 1,1 | 0,2 | 0,8 | 0,1 |
| 22,3 | 37,6 | 4,3 | 23,0 | 3,3 | 0,6 | 4,2 | 0,4 | 2,5 | — | 1,1 | — | 0,6 | 0,1 |
| 22,3 | 38,5 | 4,3 | 21,1 | 3,4 | 0,6 | 4,3 | 0,4 | 2,3 | 0,1 | 1,2 | 0,3 | 0,9 | 0,3 |
| 22,6 | 39,5 | 4,2 | 21,2 | 3,4 | 0,6 | 4,0 | 0,4 | 2,1 | 0,1 | 1,1 | 0,1 | 0,6 | 0,1 |
| 24,1 | 41.5 | 3,2 | 19,4 | 2,9 | 0,3 | 3,9 | 0,3 | 2,3 | 0,1 | 1,2 | 0,1 | 0,7 | — |
| 34,9 | 6.0 | 7,8 | 30,9 | 4,6 | 0,6 | 6,4 | 0,6 | 3,8 | 0,4 | 2,0 | 0,4 | 1,4 | 0,2 |
| 16,8 | 44,4 | 3,0 | 22,9 | 3,2 | 0,1 | 3,4 | 0,3 | 2,7 | 0,4 | 1,5 | 0,3 | 0,9 | 0,1 |
| 32,2 | 23,6 | 3,7 | 22,9 | 4,1 | 0,6 | 4,8 | 0,6 | 3,5 | 0,5 | 2,1 | 0,2 | 1,1 | 0,1 |
| 18,5 | 34,8 | 4,3 | 18,3 | 5,4 | 0,5 | 6,9 | 0,8 | 5,0 | 0,8 | 2,6 | 0,5 | 1,3 | 0,3 |
| 21,1 | 40,6 | 3,8 | 19,1 | 3,9 | 0,3 | 3,8 | 0,5 | 3,1 | 0,6 | 1,9 | 0,3 | 1,6 | 0,3 |
| 19,3 | 41,5 | 3,4 | 20,8 | 3,8 | 0,2 | 3,6 | 0,5 | 2,9 | 0,5 | 1,6 | 0,4 | 1,3 | 0,2 |
| 10,8 | 35,3 | 4,6 | 23,0 | 6,5 | 1,8 | 8,1— | 0,8 | 4,3 | 0,3 | 2,3 | 0,5 | 1,2 | 0,5 |
| 9,8 | 38,5 | 4,1 | 20,5 | 7,4 | 0,8 | 8,2 | 0,8 | 4,9 | — | 2,4 | — | 1,6 | 0,8 |
| 9,4 | 50,7 | 2,9 | 16,0 | 4,3 | 2,2 | 5,1 | — | 6,5 | 0,7 | — | — | 1,4 | 0,7 |
| 14,4 | 40,3 | 3,6 | 19,0 | 5,3 | 0,7 | 5,9 | 0,9 | 4,6 | 0,9 | 2,4 | 0,4 | 1,3 | 0,3 |
| 15,2 | 44,4 | 2,9 | 16,0 | 4,4 | 1,7 | 5,3 | 0,5 | 4,8 | 0,5 | 1,9 | 0,5 | 1,4 | 0,5 |
| 23,3 | 26,3 | 3,5 | 11,7 | 5,7 | 0,6 | 7,6 | 0,9 | 6,9 | 1,6 | 5,7 | 0,9 | 4,4 | 0,9 |
| 24,9 | 33,1 | 4,1 | 22,1 | 3,3 | 0,7 | 5,5 | 0,4 | 2,9 | 0,2 | 1,7 | 0,2 | 0,9 | — |
| 19,3 | 37,1 | 4,5 | 22,3 | 4,8 | 1,2 | 5,3 | 0,4 | 3,0 | 0,2 | 1,2 | — | 0,7 | 0,2 |
| 21,6 | 41,2 | — | 5,9 | — | — | 5,9 | — | 7,8 | — | 9,8 | — | 5,9 | 2,0 |
| 13,6 | 28,2 | 3,2 | 20,6 | 6,1 | 0,8 | 8,4 | 1,1 | 6,6 | 1,2 | 4,4 | 0,8 | 4,3 | 0,6 |
| 23,6 | 15,3 | 4,3 | 23,5 | 5,4 | 0,9 | 9,0 | 0,9 | 6,3 | 1,1 | 4,0 | 0,5 | 4,3 | 0,9 |
| 25,2 | 35,3 | 2,5 | 21,9 | 3,4 | 0,8 | 6,7 | — | 2,5 | — | 1,7 | — | — | — |
| 22,4 | 37,6 | 3,8 | 18,8 | 4,7 | 0,5 | 4,4 | 0,6 | 3,3 | 0,5 | 1,8 | 0,3 | 1,1 | 0,2 |
| 24,1 | 28,9 | 4,8 | 15,2 | 6,8 | 0,9 | 6,8 | 0,6 | 5,4 | 1,2 | 3,3 | 0,6 | 1,4 | 0,6 |
| 17,6 | 36,5 | 3,5 | 21,2 | 4,1 | 0,6 | 5,9 | 0,6 | 4,1 | 0,6 | 2,4 | — | 1,8 | 1,2 |
| 21,2 | 40,5 | 3,5 | 21,2 | 3,3 | 0.6 | 2,9 | 0,6 | 2,5 | 0,4 | 1,2 | 0,2 | 1,7 | 0,2 |
| 29,0 | 21,2 | 3,8 | 10,1 | 5,5 | 0,7 | 8,4 | 0,9 | 7,2 | 2,0 | 5,7 | 0,9 | 4,1 | 0,1 |

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 31 | Эль-Мохаммед, АРЕ | Зернистый фосфорит, технологическая проба | 23,33 | 18,27 | 0,028 | 1,20 |
| 32 | Расвумчорр, Хибины | Вторичный штаффелит, штуфная проба | 38,06 | 0,96 | 0,005 | 0,13 |
| 33 | Белкинское | Нерастворимый остаток | — | — | 0,038 | — |
| 34 | Егорьевское | То же | — | — | 0,005 | — |

* В материале самой технологической пробы, из которой отобраны эти обогащенные штуфы,

морских фосфоритов. Как на это указывалось ранее одним из авторов (Семенов, Холодов, Баринский, 1962), и палеозойские, и мезозойско-кайнозойские фосфориты содержат весьма близкие количества $\Sigma TR_2O_3$; не обнаруживают также существенных отличий в содержании РЗЭ платформенные и геосинклинальные залежи. Даже различные петрографические типы фосфоритов (пластовые, желваковые, раковинные, галечные и др.) в среднем характеризуются близкими содержаниями РЗЭ. По всей вероятности, такое постоянство в содержаниях $TR_2O_3$ указывает на синг е н е т и ч н о с т ь накопления редких земель и фосфоритов.

Такой же вывод можно сделать, изучив корреляционную зависимость между фосфором и редкими землями. При литолого-геохимическом исследовании фосфоритов Аксая (Каратау) нами было установлено, что кривые распределения $P_2O_5$ и $\Sigma TR_2O_3$ в ряде разрезов ведут себя симбатно. Проведенная статистическая обработка химических анализов 29 проб фосфатных пород месторождения Аксай и 18 проб месторождения Арал-Тюбе показала, что между фосфатом кальция и суммой РЗЭ существует зависимость, которая оценивается коэффициентами корреляции от $+0{,}412$ до $+0{,}64$. Положительный результат дала проверка гипотезы о согласованности распределения этих величин с нормальной функцией вида

$$F(x) = I - \lambda(\alpha - x);\ \mu,\ \sigma^2,$$

где $\alpha$ — const; $\mu$ — математическое ожидание случайной величины; $\sigma^2$ — дисперсия.

Отсутствие собственных редкоземельных минералов заставляет предположить, что основная масса $\Sigma TR_2O_3$ в фосфоритах представляет собой изоморфную примесь в кристаллической решетке фосфатных минералов (курскит, франколит, фторапатит).

Любопытные данные, проливающие свет на время и механизм включения РЗЭ в морские фосфориты, были получены недавно одним из авторов данной статьи совместно с Г. Н. Батуриным и В. З. Блисковским (Батурин и др., 1972). Изучение 8 проб современных океанских фосфоритов показало, что в наиболее молодых конкрециях содержание $\Sigma TR$ колеблется от $<0{,}005$ до $0{,}01\%$ при наименьших отношениях $\Sigma TR_2O_3/P_2O_5$. В более древних фосфатных образованиях количество РЗЭ достигает $0{,}01$—$0{,}06\%$, а отношение $\Sigma TR_2O_3/P_2O_5$ возрастает до $0{,}001$—$0{,}004$. По-видимому, извлечение РЗЭ из морской воды фосфором происходит по истечении определенного времени и осуществляется сорбционным путем, причем в более древних фосфоритовых желваках мы имеем количества РЗЭ, вполне соизмеримые с наиболее распространенными содержаниями РЗЭ в морских фосфоритах вообще.

Окончание табл. 1

| 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 | 21 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 24,7 | 32,9 | 4,0 | 21,4 | 3,5 | 1,0 | 5,3 | 0,5 | 3,3 | 0,3 | 1,6 | — | 1,3 | 0,3 |
| 33,8 | 42,1 | 1,5 | 16,5 | 1,5 | — | 1,5 | — | 1,5 | — | 0,8 | — | 0,8 | — |
| 31,7 | 14,3 | 2,9 | 15,8 | 3,7 | 0,8 | 7,9 | 0,5 | 5,0 | 1,6 | 5,5 | 0,8 | 8,2 | 1,3 |
| 18,1 | 43,4 | 2,4 | 27,7 | 2,4 | — | 3,6 | — | 2,4 | — | — | — | — | — |

найдено 0,004% $\Sigma TR_2O_3$ (и 14,01% $P_2O_5$).

Стронций постоянно присутствует в морских фосфоритах в количестве 0,02—0,36%, что значительно уступает его содержанию в магматических апатитах (см. рисунок). В то же время следует отметить, что, согласно данным В. З. Блисковского и др. (1967), изучившего более 200 проб фосфоритов из различных месторождений СССР, между $P_2O_5$ и стронцием постоянно наблюдается сильная прямо пропорциональная зависимость ($K=0,96—0,97$). Мало того, в пределах каждого отдельно взятого месторождения можно рассчитать свой наклон прямой, характеризующей отношение $SrO/P_2O_5$; авторы объясняют это тем, что в каждом отдельном палеоводоеме, в котором шло накопление фосфоритов, отношение концентраций $Ca^{2+}$ и $Sr^{2+}$ было постоянным, определяло тип наиболее характерных осадков (карбонатные илы, терригенно-глинистые илы) и отражалось в составе фосфатных накоплений.

Таким образом, наблюдаемая корреляция между $P_2O_5$ и SrO может служить доказательством изоморфного вхождения стронция в кристаллическую решетку фосфатных минералов, где он предпочтительнее замещает $Ca^{2+}$.

Сравнивая состав элементов-примесей в апатитах магматогенно-гидротермального цикла и осадочных отложений, нельзя не видеть, что содержание Th, РЗЭ и Sr в последних заметно уменьшается и становится более монотонным (см. рисунок). Однако следует также иметь в виду, что морские фосфориты, кроме отмеченных выше элементов, почти всегда содержат еще и другие элементы, особенно связанные с часто присутствующими в фосфоритоносных отложениях терригенными компонентами, глауконитом, сульфидами или органическим веществом.

Тяжелые минералы терригенного генезиса нередко связаны с желваковыми платформенными фосфоритами и концентрируются не только среди вмещающих отложений, но иногда оказываются заключенными внутри самих фосфоритовых желваков. С ними в фосфоритах могут накапливаться Ti, Zr, Au, B, а также редкие земли.

Титан и цирконий входят в состав ильменита, лейкоксена, рутила, циркона, титаномагнетита и других акцессорных минералов, формирующих россыпи. В желваковых фосфоритах Флориды (США) Ф. Хантер (Hanter, 1947) описал подобную ассоциацию тяжелых минералов, а позднее здесь даже был положительно решен вопрос о их промышленном использовании; в 1960 г. в США был взят патент на извлечение из фосфатной руды концентратов тяжелых минералов с помощью флотации в нефтепродуктах (керосин, жирные кислоты, нефтяные остатки). По данным Л. И. Горбуновой (1973), повышенные количества титана, циркония и ванадия обнаруживаются в меловых фосфоритах центральной части Русской платформы (Щигровское, Полпинское и особенно Кимовское месторождения). Так, например,

Таблица 2

**Содержание $\Sigma TR_2O_3$ (включая иттрий) в фосфоритах, %**

| Регион. месторождение, тип фосфоритов, возраст | Число образцов | Содержание $\Sigma TR_2O_3$ | | | Источник (число анализов) |
|---|---|---|---|---|---|
| | | от | до | среднее | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| Каратау, пластовые фосфориты, средний кембрий | 107 | Сл. (<0,01) | 0,2 | 0,08 | Семенов и др., 1962 (5); Боровик, Бурова, 1938(1); В. Н. Холодов—неопубликованные данные (101) |
| Каратау, пластовые метаморфизованные фосфориты, средний кембрий | 3 | 0,09 | 0,114 | 0,105 | Новые данные |
| Желваковые фосфориты Русской платформы: | | | | | |
| а) глинистые (юра-валанжин) | 19 | 0,023 | 0,36 | 0,0800 | Семенов и др., 1962(16); новые данные (3). |
| б) песчанистые (сеноман, палеоген) | 14 | 0,018 | 0,10 | 0,0418 | Семенов и др., 1962(8); новые данные (6) |
| Ракушняковые фосфориты Прибалтики и северо-запада СССР, ордовик | 12 | 0,025 | 0,16 | 0,110 | Семенов и др., 1962 (4); Блох, 1961 (1); новые данные (1); Лоог, 1968 |
| Ракушняковые и ракушняково-зернистые фосфориты Сибирской платформы, ордовик | 4 | 0,075 | 0,35 | 0,229 | Новые данные |
| Зернистые фосфориты Средней Азии, палеоген | 2 | 0,024 | 0,055 | 0,0395 | » » |
| Пластовые кремнистые и карбонатно-кремнистые фосфориты Алтае-Саянской области, рифей—нижний кембрий | 4 | 0,019 | 0,030 | 0,0232 | Новые данные |
| Пластовые карбонатные фосфориты Горной Шории, рифей | 2 | 0,004 | 0,005 | 0,0045 | » » |
| Пластовые фосфориты «хоперского типа», Поволжье, верхний мел | 4 | 0,012 | 0,144 | 0,0782 | Семенов и др., 1962 |
| Фосфоритные конкреции Подолии, кембрий (частично переотложенные в сеномане) | 4 | 0,10 | 0,30 | 0,195 | Семенов и др., 1962 (2), Борнеман-Старынкевич, 1924(2) |
| Вторичные (эпигенетические) фосфориты Алтае-Саянской области (мезокайнозойская кора выветривания) | 4 | 0,004 | 0,05 | 0,0275 | Новые данные |
| Конкреция фосфорита, Хараулах, Якутия, верхняя юра | 1 | — | — | 0,15 | » » |
| Метаморфогенные (жильные) апатиты, Слюдянка, архей | 4 | 0,032 | 0,22 | 0,085 | Борнеман-Старынкевич, 1924 (3), новые данные (1) |
| Пластовые фосфориты, Скалистые горы США, нижняя пермь | 3 | 0,056 | 0,155 | 0,1030 | Robinson, 1948 |
| Пластовые фосфориты, Флорида, США, неоген | 1 | — | — | 0,04* | Altschuler e. a., 1967 |
| а) land pebble | 1 | — | — | 0,046 | Robinson, 1948 |
| то же | 3 | — | — | 0,0586* | Altschuler, e. a., 1967 |
| б) hard rock | 1 | — | — | 0,014 | Robinson, 1948 |
| в) soft phosphate | 1 | — | — | 0,010 | Hill e. a., 1932 |
| г) wast pond | 1 | — | — | 0,030 | То же |
| Теннесси, США, ордовик | | | | | |
| а) синие фосфориты | 1 | — | — | 0,045 | Robinson, 1948 |
| б) бурые фосфориты | 2 | 0,015 | 0,030 | 0,0225 | То же |
| Фосфориты Северной Африки, мел, палеоген | 3 | 0,028 | 0,11 | 0,067 | Robinson, 1948 (2) новые данные (1) |

Окончание табл. 2

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---|---|---|---|---|---|
| Метаморфизованный фосфорит, Вьетнам, ордовик | 1 | — | — | 0,031 | Новые данные |
| Болгария, геосинклинальные фосфориты, олигоцен | 2 | 0,006 | 0,052 | 0,029 | Алексиев, Арнаудов, 1965 |
| Болгария, желваковые фосфориты, юра—мел | 11 | 0,001 | 0,258 | 0,0437 | То же |
| ГДР, конкреции фосфорита, девон—карбон | 2 | 0,13 | 0,20 | 0,165 | Семенов и др., 1962 |
| Китай, пластовые фосфориты, синий, кембрий | ? | 0,017 | 0,10 | — | Холодов, 1963; Бушинский, 1958; Robinson, 1948 |
| Островные фосфориты | 2 | 0,005 | 0,011 | 0,008 | |

* В чистом фосфате.

по А. П. Ясыреву (1964), в песках Кимовского месторождения устанавливается до 0,93 кг/м³ рутила, до 1,45 кг/м³ лейкоксена, до 10,9 кг/м³ ильменита, до 3,04 кг/м³ циркона, а также значительное количество граната, турмалина и других полезных минералов.

Редкие земли в платформенных желваковых фосфоритах могут, по-видимому, также накапливаться механическим путем, за счет акцессорного монацита. При этом возможно появление концентраций тория, который в монацитах сопровождает РЗЭ и U (Хейнрих, 1962).

Золото в несколько повышенных количествах было обнаружено в меловых фосфоритах Русской платформы А. П. Ясыревым (1967, 1969); по данным пробирного и спектрального анализа в фосфатных желваках Кимовского месторождения золота содержалось $5 \cdot 10^{-6}$%, Егорьевского — $5—20 \cdot 10^{-6}$%, а в фосфоритах Щигровского месторождения оно вообще обнаружено не было. Позднее в сеноманских и палеогеновых морских фосфоритах Украины Д. Н. Коваленко и У. К. Латиш (1973) нашли $3 \cdot 10^{-6}—7{,}8 \cdot 10^{-6}$% золота и до $2 \cdot 10^{-4}$% серебра.

Согласно весьма неопределенным геохимическим построениям А. П. Ясырева (1967, 1969), золото распространено и в фосфатных желваках, и во вмещающих их породах (пески, глины). И хотя этот исследователь обнаруживал повышенные количества золота в сульфидных стяжениях и глауконите, все же основную его массу он относит к типичным терригенным компонентам. По данным Д. Н. Коваленко и У. К. Латиша (1973), главными носителями золота являются сульфиды.

Бор впервые был встречен К. Джекобом с сотрудниками (Jacob e. a., 1933) в виде обломочного турмалина в гальках желваковых фосфоритов Флориды. Недавние исследования Ю. Н. Занина и др. (1971) показали, что этот элемент особенно типичен для ордовикских и меловых фосфоритов Русской платформы, где его содержания почти на порядок превышают кларк ($22—92 \cdot 10^{-4}$%). Однако повышенные содержания бора в глинистых разновидностях морских фосфоритов, а также некоторые новые сведения о геохимии этого элемента в зоне осадкообразования (Озол, 1967) позволяют связывать его накопление с терригенными глинистыми минералами, а не с акцессорными включениями типа турмалиновых обломков.

Большое значение в геохимии морских платформенных фосфоритов имеет также так называемый глауконитовый эффект, описанный впервые в работе В. Н. Холодова и др. (1966) и подтвержденный в дальнейшем исследованиями Д. А. Минеева (1974) на других объектах. Суть его сводится к тому, что главные элементы-примеси, накапливающиеся в желваках фосфоритов (U, $TR_2O_3$ и др.), концентрируются в неменьшей степени в глауконитах, парагенетически связанных с

желваковыми фосфоритами. Кроме U и РЗЭ в глауконитах накапливаются Ti, Li, B, Be, V, Cr.

Уран в глауконитах в количестве от следов до 0,72% был обнаружен М. Ф. Каширцевой и др. (1961); авторы отметили, что в каждом отдельном зерне глауконита этот элемент распределяется более или менее равномерно, образует сгустки или обволакивает отдельные микрокристаллические индивидуумы.

Редкие земли в глауконитовых песках Вятско-Камского месторождения (от 0,05 до 0,12%) были найдены В. Н. Холодовым и др. (1966); выделение чистой глауконитовой фракции дало обогащение до 0,38—0,44% $\Sigma TR_2O_3$, а в средней пробе эйфелей содержание $\Sigma TR_2O_3$ оказалось равным 0,14%. В глауконитах Егорьевского месторождения $\Sigma TR_2O_3$ составила 0,16% (Минеев, 1974). По составу лантаноидов РЗЭ глауконитов мало отличались от РЗЭ фосфоритов. Наибольшие количества РЗЭ содержали темно-зеленые, богатые калием и железом разности глауконитовых зерен, причем редкоземельные минеральные обособления обычно заполняют в зернах центральные полости или, по-видимому, равномерно распределяются по всему зерну.

Бор и литий в глауконитах первоначально обнаружил П. П. Пилипенко (1927, 1934); в недавних исследованиях И. В. Николаевой и др. ($1971_1$) было показано, что количество бора в глауконитах ордовика северо-западной части Русской платформы колеблется от 0,037 до 0,2%, в среднем составляя 0,07%, тогда как в селадонитах и глауконитах того же возраста на Сибирской платформе содержится 0,016—0,18% этого элемента, что в среднем равно 0,056%. И. В. Николаева с сотрудниками ($1971_2$) установила также, что 24 образца глауконита венда — ордовика Сибирской и Русской платформ содержат 0,02—0,07% $Li_2O$.

Как это хорошо известно геохимикам, морские фосфориты самого различного типа могут тесно ассоциироваться с органическим веществом и сульфидами, причем количество сульфидов, импрегнирующих фосфоритоносную породу, обычно сильно варьирует от месторождения к месторождению. Именно с сульфидной частью фосфоритов связаны повышенные содержания As, Pb, Ag, Au, Se, Tl.

Мышьяк в магматических апатитах изучали З. М. Гилева и Б. И. Мелентьев; этими авторами была показана нетипичность мышьяка, содержание которого в 11 пробах апатитов колебалось от 0,00013 до 0,00024% при кларке в 0,0006%.

Поэтому когда В. З. Блисковский и др. (1968) установили, что в 200 пробах морских фосфоритов содержание мышьяка варьирует от 0,0003 до 0,01%, стало очевидным, что в отличие от апатитов фосфориты концентрируют этот элемент.

Этим же исследователем было показано, что главными концентраторами мышьяка в фосфоритах являются сульфиды, реже гидроокислы железа, причем в первых наиболее вероятно изоморфное вхождение мышьяка в кристаллическую решетку, во вторых — сорбция. Обогащенные сульфидами тяжелые фракции фосфоритов содержат до 0,02% мышьяка, причем 30% этого количества легко из них извлекается простым растворением. Самые высокие содержания мышьяка установлены в сульфидоносных желваковых фосфоритах Русской платформы (до 0,0047%), пиритсодержащих пластовых фосфоритах Каратау (до 0,042%), а также в пиритизированных фосфатных раковинах Маарду (до 0,002%).

Свинец в кристаллических апатитах изверженных пород долгое время считался довольно обычной кристаллохимической составляющей, поскольку уже известен пироморфит — свинецсодержащая разновидность хлорапатита. Однако более поздними исследованиями (Дир и др., 1966) доказано, что свинец в апатитах очень редок.

В морских фосфоритах распределение свинца изучали В. Мак-Келви (McKelvey, Nelson, 1950), Ф. Фоа (Foa, 1958), а также В. З. Блисковский (1969). Последним было показано, что в среднем в фосфоритах месторождений СССР присутствует от 0,0001 до 0,008% свинца; при этом максимальные количества этого металла были найдены в содержащих сульфиды пластовых фосфоритах Каратау и Горной Шории, в сульфидоносных ордовикских ракушечниках Маарду и желваковых фосфоритах Вятско-Камского месторождения на Русской платформе. Очевидно, что главной формой нахождения свинца является галенит и лишь небольшая часть этого металла присутствует в сорбированном состоянии в связи с фосфатным веществом.

Вероятно, с сульфидами в морских фосфоритах связаны высокие содержания Se (до 0,001% в фосфоритах Актюбинской группы), Tl (около 0,00001% в ракушечниках Маарду), Ag и Au.

Органическое вещество в желваковых платформенных фосфоритах обычно присутствует в качестве ничтожной примеси, но в зернистых, а тем более пластовых геосинклинальных фосфоритовых месторождениях его содержание достигает 2—3, а иногда и 10—20%. В таких резко обогащенных органикой фосфоритоносных толщах, как например, в хорошо изученной пермской формации Фосфория (США), в повышенных количествах встречаются V (до 0,40% $V_2O_5$), Mo (до 0,1%), Co и Ni (до 0,3%), Zn (до 1,3%), Pb и Se (Gulbrandsen, 1960). Здесь возникает набор элементов, более типичный для черных углеродсодержащих сланцев, нежели для фосфоритов. Поэтому можно предположить, что концентрации редких и радиоактивных элементов в описанном выше месторождении образовались вследствие пространственного совмещения фосфатных и ванадиеносных углисто-глинистых фаций. Несмотря на то, что большинство фосфоритов сами по себе не являются ванадиеносными, многие из них в разрезе и на площади парагенетически связаны с ванадиеносными углистыми, углисто-кремнистыми и глинистыми сланцами (Альтгаузен, 1956).

Так, например, кембрийские фосфориты Каратау (СССР) по простиранию сменяются углисто-кремнистыми сланцами с V, Mo, Pb, Zn; ордовикские фосфоритоносные песчаники Прибалтики (СССР) перекрываются диктионемовыми сланцами, содержащими Mo, V и P; девонские фосфориты Тенесси (США) тесно связаны с урано-ванадиевыми черными сланцами Чаттануга, а залежи фосфоритов в миссисипских слоях штата Юта (США) ассоциируются с черными ванадиеносными сланцами формации Бразер. Характерно, что в одних случаях фосфориты и ванадиеносные сланцы пространственно разобщены между собой, как, например, в районе Каратау, в других случаях они территориально совмещаются, но в разрезе разделены безрудными отложениями (Прибалтика), и, наконец, известны примеры, когда фосфоритоносные и ванадиеносные фации накладываются друг на друга, совмещаясь во времени и пространстве. При этом углисто-глинистые сланцы переслаиваются с фосфоритами, а последние, в свою очередь, обогащаются углистым органическим веществом. В таких фосфоритах «набор» элементов, характерных для фосфатного вещества (TR, Sr и др.), усиливается за счет тех элементов, которые постоянно концентрируются в углисто-глинистых сланцах (V, Mo, Zn и др.), и так образуются редкометальные месторождения типа Фосфория.

Не вызывает сомнения, что и элементы, связанные с фосфоритами (U, TR, Sr и др.), и элементы, накапливающиеся в углистых сланцах (V, Mo, Zn и др. ), сингенетичны вмещающим породам (Love, 1961), т. е. образовались при совместном осаждении органического и фосфатного вещества из вод пермского бассейна.

Причина удивительного пространственного сближения фосфатных и ванадиеносных фаций в пермском бассейне полностью не ясна. Как

предполагает Н. М. Страхов, обогащение фосфоритов органикой «...происходит, по-видимому, в тех случаях, когда подымающиеся глубинные воды не успевали достаточно разгрузиться от $P_2O_5$, то ли потому, что течение было слишком быстрым, то ли потому, что фосфатов в воде было слишком много. В зону фотосинтеза тогда попадало избыточное количество $P_2O_5$. Это вызывало усиленное цветение планктона, который после отмирания обогащал осадки фосфоритовой зоны органическим веществом. Так, при некоторых аномальных условиях (разрядка моя.— *В. Х.*) повышенное количество органического вещества становилось закономерным членом фосфатного парагенеза» (Страхов, 1960, с.246). Добавим к этому, что те же аномальные условия фосфоритообразования способствовали, по-видимому, формированию редкометального месторождения.

## ВТОРИЧНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ МОРСКИХ ФОСФОРИТОВ И КОНЦЕНТРАЦИЯ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Морские желваковые, зернистые и пластовые фосфориты, содержащие редкие элементы, подвержены различным вторичным преобразованиям; наибольшее значение среди более поздних изменений имеют процессы выветривания и гидротермальной проработки, которые иногда приводят к возникновению крупных редкометальных концентраций (см. рисунок). Выветриванию фосфоритов посвящены работы наших исследователей — Г. И. Бушинского (1951), З. Д. Поповой (1965, 1966), Н. А. Красильниковой, А. И. Смирнова (1958), А. И. Смирнова (1959), В. З. Блисковского (1967), Ю. Н. Занина (1969), а также зарубежных (Altschuler e. a., 1956; Altschuler, 1973).

В них показано, что при взаимодействии фосфоритов и инфильтрирующих в них поверхностных вод возникают два типа процессов:

1) остаточный, при котором растворяются и выносятся нефосфатные компоненты породы — сульфиды, органическое вещество, карбонаты — и создаются остаточные концентрации фосфата в зоне выветривания;

2) алюмофосфатный, при котором в условиях низких значений pH вод растворяются тонкодисперсные фосфатные минералы и возникают алюмофосфаты — наиболее характерные новообразования коры выветривания.

Эти процессы обычно развиваются последовательно. На первых стадиях выветривания интенсивно разрушаются такие компоненты морских фосфоритов, как органическое вещество и сульфиды (Холодов, 1972), и происходит частичный вынос As, Pb, Au, Ag, отчасти Se и Te, а также V, Co, Ni, Mo и других элементов (см. рисунок). В завершающие стадии (Altschuler e. a., 1956; Altschuler, 1973) формируются алюмофосфаты, среди которых варисцит ($Al[PO_4]\cdot 2H_2O$) может содержать примесь скандия (до 0,80%); крандаллит ($CaAl_4[PO_4]_2[OH]_8\cdot H_2O$, а также гойяцит $SrAl_3[PO_4][HPO_4][OH]_6$ и дельтаит $Ca_4Al_5[PO_4]_4[OH]_4\cdot 1{,}5H_2O$ несут в себе примесь стронция (до 1,80%) (Frondel e. a., 1968), псевдовавеллит ($CaAl_3[PO_4]_2[OH]_5\times\times H_2O$) содержит до 3% $TR_2O_3$; кроме того, среди вторичных алюмофосфатов в значительных количествах могут присутствовать MnO (0,3—1,45%), $TiO_2$ (до 2%), а также Ga, Th, Zn и J.

Особенно любопытно накопление йода. В соответствии со старыми данными (Hill, Jacob, 1933) йод в количествах, на два порядка превышающих кларк, был обнаружен в некоторых месторождениях США; кроме того, во вторичных алюмофосфатах Лимбурга (Hassay, ФРГ) йод концентрировался в таких больших количествах, что в 60-х годах прошлого столетия он промышленным путем извлекался здесь из фосфатного сырья.

Однако опробование большого количества образцов различных современных океанских фосфоритов на содержание йода (Шишкина, Павлова, 1973) дало в целом отрицательные результаты и позволило утверждать, что в процессе диагенеза морских фосфоритов, литификации фосфатных конкреций и фоссилизации костных остатков йод, в отличие от других элементов, практически не накапливается.

Можно предполагать, что в месторождениях Нассау мы имеем дело не с обычными концентрациями йода, а с накоплениями, заимствованными из подстилающих алюмофосфаты вулканогенных пород (шальштейны); это кажется тем более вероятным, что йод, как известно, очень часто бывает связан с вулканическими эманациями.

В тесной связи с формированием алюмофосфатных зон находятся обычно подстилающие их зоны вторичного обогащения первичных фосфоритов ураном, которые очень полно были описаны ранее (Altschuler e. a., 1956).

Гораздо хуже изучены те случаи, когда на обычные морские фосфориты накладывается более поздний гидротермальный процесс; по-видимому, именно с этими сложными в генетическом отношении образованиями связаны высокие концентрации урана и циркона в виде аршиновита.

## РЕДКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ В ФОСФАТНЫХ КОСТНЫХ ОСТАТКАХ

Фосфатные костные остатки, принадлежащие самым разнообразным организмам, интенсивно концентрируют элементы-примеси. Среди них особенно выделяются фосфатные костные остатки рыб, широко распространенные в самых различных по возрасту отложениях фанерозоя.

Формы, в которых захороняются рыбные остатки, чрезвычайно разнообразны — описаны фосфатные зубы, слуховые косточки, чешуя, шипы, неопределенный костный детрит и скелеты рыб хорошей сохранности. По составу они обычно сложены фосфатным минералом, близким к франколиту.

Чаще всего костные остатки рыб рассеяны среди вмещающих пород и представляют лишь палеонтологический интерес, однако иногда они образуют скопления типа «рыбных кладбищ», состоящие из хорошо сохранившихся скелетов, или накапливаются в виде брекчий, сложенных из неопределимых обломков костного детрита. В этих случаях они обычно могут рассматриваться как залежи фосфоритов.

Характерной особенностью таких скоплений рыбных остатков является первичная концентрация в них органического вещества, что почти всегда приводит к интенсивному образованию диагенетических сульфидов. Кроме того, высокая пористость костной ткани, а также огромная сорбционная поверхность фосфатной костной массы, наряду с интенсивным прижизненным накоплением некоторых редких элементов, приводят к тому, что рыбные скопления в последнее время стали рассматриваться как очень важный потенциальный источник редких и радиоактивных металлов.

Концентрации редких элементов в таких «рыбных кладбищах» были описаны в работах А. В. Коченова, В. В. Зиновьева (1960), А. М. Блоха (1961), А. М. Блоха, А. В. Коченова (1964), М. М. Мстиславского и В. В. Зиновьева (1969), А. В. Коченова и др. (1970, 1973), Д. А. Минеева (1974), а также В. Рэлфа с соавторами (Ralph e. a., 1968) и Р. Паркера и Г. Тутса (Parker, Toots, 1970).

Так же, как и во всех других типах месторождений, в фосфатных костных остатках рыб накапливаются радиоактивные элементы, редкие земли и стронций (см. рисунок), однако количественные соотноше-

ния этих элементов несколько иные, нежели в морских фосфоритах или апатитах.

Радиоактивные элементы представлены ураном и торием. Наиболее типичен для фосфатных костных остатков уран, количество его достигает иногда 0,55% (McKelvey, 1956). В костных остатках рыб из современных отложений также иногда присутствуют повышенные количества урана, причем наибольшее содержание этого элемента встречено в захоронениях на дне океанов (Блох, Коченов, 1964). Экспериментально доказана возможность прижизненного накопления урана в костях рыб (Телитченко, 1958).

Уран либо присутствует в форме окислов, либо прочно связан с фосфатом кальция (Коченов и др., 1973).

Торий в значительных количествах был встречен в остатках ихтиофауны девона Шотландии. До 0,51% $ThO_2$ накапливалось в органическом веществе костной ткани (Bowie, Atkin, 1956). Более поздние исследования А. М. Блоха и А. В. Коченова (1964) этих данных не подтвердили.

Редкие земли присутствуют в фосфатных костных остатках рыб в количестве, в среднем равном 0,95%; состав РЗЭ весьма близок к их составу в фосфоритах (Коченов, Зиновьев, 1960). Содержание $TR_2O_3$ находится в определенной зависимости от количества костных остатков и $P_2O_5$; между содержанием РЗЭ и фосфора существует прямая корреляционная зависимость ($r$ = от +0,74 до +0,95 при $n$ от 67 до 242 в разных выборках) с довольно постоянным соотношением $100\ \Sigma TR/P_2O_5 = 3{,}4$. Собственных редкоземельных минералов не обнаружено (Минеев, 1974). В отдельных костных остатках состав и концентрация РЗЭ определяются индивидуальными свойствами костных остатков как адсорбентов; при этом большое значение имеет величина свободной поверхности кости.

В костях современных рыб содержание РЗЭ редко превышает $0{,}0n\%$ (Батурин и др., 1972), поэтому предполагается, что $TR_2O_3$ в основном концентрируется в фосфатных костных остатках, прошедших стадию диагенеза. С РЗЭ в «рыбных кладбищах» тесно ассоциируется скандий; его содержание достигает 0,015% $Sc_2O_3$ (Борисенко, 1961).

Стронций всегда присутствует в костных остатках в повышенных количествах (0,22—1,10%); обычно он так же, как и другие элементы, тесно связан с фосфатным веществом, но когда его содержание превышает 1%, он находится в виде целестина, импрегнирующего костную ткань (Блох, Коченов, 1964). Примечательно, что стронций прижизненно накапливается в костях рыб, где его количества оказываются обычно равными содержанию в древних ископаемых обломках (Parker, Toots, 1970).

С сульфидами, в изобилии сконцентрированными в местах захоронения рыбных остатков, обычно накапливаются Re, As, Se, Pb, Co и Ni.

В целом, сравнивая между собой концентрации элементов-примесей в крупнокристаллических магматогенных апатитах и в скрытокристаллических тонкодисперсных фосфоритах (см. рисунок), можно утверждать, что во всех разновидностях фосфоритов содержание радиоактивных элементов, редких земель и стронция падает; при этом в составе радиоактивного комплекса элементов начинает преобладать не торий а уран, а в околокларковом спектре лантаноидов фосфоритов отмечается аномальное накопление иттрия, скандия и часто дефицит церия. Однако наряду с этим обеднением и изменением состава постоянных примесей благодаря присутствию терригенных компонентов, органики и диагенетических образований — сульфидов и глауконита, в фосфоритах иногда накапливается ряд элементов, совершенно не характерных для апатитов; многие из них формируют концентрации, имеющие промышленное значение.

## ПРАКТИЧЕСКОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ

Многообразие попутных полезных компонентов в фосфатном сырье при огромном масштабе переработки давно привлекало к себе внимание технологов, однако к практическому осуществлению разработок приступают лишь теперь. Этому способствовало три важных обстоятельства: увеличение спроса на редкие и радиоактивные металлы, переход фосфатной промышленности на массовое производство концентрированных и комбинированных (калийно-азотно-фосфатных) удобрений, а также интенсивное совершенствование методов жидкостной экстракции, ионного обмена и сорбции (Коган, Скрипка, 1973).

Как следует из вышеизложенного, в связи с повышенным содержанием фосфора и редких элементов комплексное апатитовое сырье в целом предпочтительнее фосфоритового; в то же время фосфоритовые руды некоторых типов — значительно более перспективный источник урана.

Промежуточное положение по концентрации редких и радиоактивных металлов занимают органогенно-фосфатные руды (ископаемый костный детрит, ракушняково-зернистые и др.), комплексное освоение которых делает рентабельным попутное извлечение тех и других. Попутное извлечение РЗЭ из апатитов освоено в Финляндии, планируется в Канаде и других странах.

Попытки попутного получения урана из фосфоритов предпринимались неоднократно в США и других странах. По последним сведениям, при существующей повышенной цене на уран Израиль может извлекать из фосфатов 100—150 т урана по цене 20—30 долл. за 1 кг, что было бы достаточно для обеспечения топливом 3—4 атомных электростанций. Подобные сообщения поступают и из других стран. Обсуждается проблема попутной добычи циркония и титана из фосфатов и гидротермальных фосфатных руд разных типов. Необходимость очистки от вредных примесей делает целесообразным попутное извлечение из фосфатов стронция, мышьяка и свинца.

Таким образом, практическое значение микропримесей редких и радиоактивных элементов в апатитах и фосфоритах неуклонно возрастает. Соответственно возрастает необходимость комплексной оценки всех месторождений фосфатного сырья. Важнейшими критериями при этом, по-видимому, должны служить:

а) **освоенность месторождений;** за редчайшими исключениями (ископаемый костный детрит и т. п.) редкие элементы оказываются п о п у т н ы м и полезными компонентами;

б) **способ и масштабы переработки;** при прочих равных условиях азотнокислый способ переработки и некоторые варианты термовозгонки оказываются предпочтительнее, так как способствуют более рентабельному попутному извлечению РЗЭ, Sr, F;

в) **содержание и форма нахождения редких элементов;** более богатое сырье с наиболее высоким содержанием редких элементов в фосфатном концентрате или в особом технологичном мономинеральном промышленном продукте (глауконит, циркон) всегда будет предпочтительнее;

г) **актуальность очистки от вредных примесей;** в ряде случаев необходимость очистки от U, Sr, As и т. п. может ускорить освоение этих попутных компонентов;

д) **экономическая эффективность извлечения** всегда будет последним, наиболее важным аргументом в пользу практического использования редкометальных и радиоактивных компонентов разнообразного фосфатного сырья, в том числе фосфоритов разного состава и генезиса.

## ЛИТЕРАТУРА


**Алексиев Е., Арнаудов В.** Редкие земли, уран, торий в някои български фосфорити.— «Трудове върху геологията из България. Серия геохим., минер., петрогр.». Кн. 5. София, 1965, с. 69—78.

**Альтгаузен М. Н.** Причины возникновения эпохи накопления редких металлов и фосфора в морских осадках нижнего палеозоя. М., Госгеолиздат, 1956. 16 с.

**Батурин Г. Н.** Уран в современном морском осадкообразовании. М., Атомиздат, 1975. 152 с.

**Батурин Г. Н., Блисковский В. З., Минеев Д. А.** Редкоземельные элементы в фосфоритах со дна океана.— «Докл. АН СССР. Серия геол.», 1972, т. 207, № 4, с. 954—957.

**Беус А. А.** Геохимия литосферы. М., «Недра», 1972. 296 с.

**Беляков М. А., Терентьев Э. П., Акиндинов В. А.** О корреляционной связи между содержанием $P_2O_5$ и естественной радиоактивностью платформенных фосфоритов.— В кн.: Литология фосфорит. отложений. М., «Наука», 1976, с. 156—158.

**Блисковский В. З.** Фосфоритоносная кора выветривания на месторождении Большие Джебарты (Вост. Саян).— «Литология и полезные ископаемые», 1967, № 4, с. 34—42.

**Блисковский В. З.** Геохимия свинца в фосфоритах.— «Геология рудных месторождений», $1969_1$, т. XI, № 2, с. 95—97.

**Блисковский В. З.** Молибден, хром и ванадий в фосфоритах.— «Геохимия», $1969_2$, № 9, с. 1082—1097.

**Блисковский В. З., Ефимова В. А., Романова Л. В.** О содержании стронция в фосфоритах.— «Геохимия», 1967, № 12, с. 1508—1512.

**Блисковский В. З., Романова Л. В., Смирнов А. И., Едакова Л. М.** Мышьяк в фосфоритах.— «Геохимия», 1968, № 6, с. 709—719.

**Блисковский В. З., Минеев Д. А., Холодов В. Н.** Акцессорные лантаноиды в фосфоритах.— «Геохимия», $1969_1$, № 11, с. 1348—1352.

**Блисковский В. З., Минеев Д. А., Холодов В. Н.** О составе лантаноидов в фосфоритах.— «Докл. АН СССР. Серия геол.», $1969_2$, т. 186, № 4, с. 932—935.

**Блох А. М.** Редкие земли в остатках палеозойских рыб Русской платформы.— «Геохимия», 1961, № 5, с. 390—400.

**Блох А. М., Коченов А. В.** Элементы-примеси в костном фосфате ископаемых рыб.— В кн.: Геология месторождений редких элементов. Вып. 24. М., «Недра», 1964, с. 3—106.

**Борисенко Л. Ф.** О нахождении скандия в костных остатках рыб третичного возраста.— «Труды ИМГРЭ АН СССР», 1961, вып. 7, с. 65—70.

**Боровик С. А., Бурова Т. А.** О содержании редких земель в фосфоритах Каратау.— «Докл. АН СССР. Серия геол.», 1938, т. 20, № 5, с. 369—370.

**Борнеман-Старынкевич И. Д.** Содержание редких земель в апатитах.— «Докл. АН СССР», 1924, с. 39—41.

**Бородин Л. С., Казакова М. Е.** Беловит — новый минерал из щелочных пегматитов.— «Докл. АН СССР. Серия геол.», 1954, т. 96, № 3, с. 616—620.

**Бушинский Г. И.** О выветривании фосфоритов.— В кн.: Памяти акад. А. Д. Архангельского. М., Изд-во АН СССР, 1951, с. 593—600.

**Бушинский Г. И.** О мелководности фосфоритовых месторождений и их генезисе.— В кн.: Дельтовые и мелководные отложения. М., Изд-во АН СССР, 1963, с. 102—107.

**Васильева З. В.** Минералогические особенности и химический состав апатита.— В кн.: Апатиты. М., «Наука», 1968, с. 31—59.

**Волкова М. И., Мелентьев Б. И.** Химический состав хибинских апатитов.— «Докл. АН СССР. Серия геол.», 1939, т. 25, № 2, с. 121—133.

**Гавшин В. М., Бобров В. А., Пяллинг А. О., Резников И. В.** Два типа «сорбционного» накопления урана в осадочных породах.— «Геохимия», 1973, № 6, с. 886—897.

**Гавшин В. М., Бобров В. А., Зоркина Л. С.** Количественные соотношения между ураном и фосфором в фосфоритоносных осадочных породах.— «Литология и полезные ископаемые», 1974, № 6, с. 118—126.

**Герасимовский В. И.** Геохимия фосфора в нефелинсодержащих магматических породах.— В кн.: Апатиты. М., «Наука», 1968, с. 15—26.

**Горбунова Л. И.** Химический состав мезозойских фосфоритов Русской платформы.— В кн.: Рудоносность осадочных пород. М., «Наука», 1973, с. 118—135.

**Дир У. А., Хауи Р. А., Зусман Дж.** Апатит.— В кн.: Породообразующие минералы. М., «Мир», 1966, т. 5, с. 357—375.

**Дудкин О. Б.** О стронциевом апатите Хибинских тундр.— «Материалы по минералогии Кольского полуострова». Кировск, изд. АН СССР, 1959, вып. 1, с. 107—111.

**Занин Ю. Н.** Геология фосфатоносных кор выветривания и связанных с ними месторождений фосфоритов. М., «Наука», 1969. 157 с.

**Занин Ю. Н., Козлова Л. Ф., Замирайлова А. Г.** Бор в фосфоритах.— «Геохимия», 1971, № 11, с. 1369—1371.

**Карпова М. И., Харитонова Р. Ш., Варфоломеева Е. К.** Исследование фосфоритов физическими методами.— В кн.: Литология фосфоритоносных отложений. М., «Наука», 1976, с. 137—147.

**Каширцева М. Ф., Шевнин А. Н., Воронкевич Л. В.** Урапоносные глауконпты.— «Сов. геология», 1961, № 11, с. 131—137.

**Коваленко Д. Н., Латиш У. К.** К вопросу о золотоносности фосфоритов Украины.— «Доповіді АН УССР», 1973, т. 5, № 10, с. 885—887.

**Коган Б. И., Скрипка И. П.** Об извлечении редкоземельных элементов из апатитов и фосфоритов.— В кн.: Редкие элементы (сырье и экономика). Вып. 8. М., изд. ИМГРЭ, с. 3—57.

**Коченов А. В., Зиновьев В. В.** Распределение редкоземельных элементов в фосфатных остатках рыб из майкопских отложений.— «Геохимия», 1960, № 8, с. 714—725.

**Коченов А. В., Мстиславский М. М., Столяров А. С.** Ископаемые металлоносные залежи костного детрита рыб.— В кн.: Состояние и задачи советской литологии. Т. II. М., «Наука», 1970, с. 165—171.

**Коченов А. В., Дубинчук В. Т., Гермогенова Е. В.** Форма нахождения урана в фосфатных остатках ископаемых рыб.— «Сов. геология», 1973, № 3, с. 69—77.

**Красильникова Н. А., Смирнов А. И.** Вторичное обогащение фосфоритных залежей в континентальных условиях.— «Бюл. науч.-техн. журн. МГиОН СССР», 1958, № 3, с. 35—37.

**Левина С. Д., Смилкстын А. ●., Карпов Л. Н.** Радиоактивность фосфоритов.— В кн.: Литология фосфоритных отложений. М., «Наука», 1976, с. 148—155.

**Лоог А. А.** Редкие земли в оболовых фосфатах Эстонии.— «Изв. АН ЭстССР. Хим., геол.», 1968, т. 17, № 4, с. 433—435.

**Минеев Д. А.** Лантаноиды в минералах. М., «Недра», 1969. 180 с.

**Минеев Д. А.** О повышенной иттриеносности осадочных пород и связанных с ними полезных ископаемых.— «Литология и полезные ископаемые», 1972, № 4, с. 129—133.

**Минеев Д. А.** Лантаноиды в рудах редкоземельных и комплексных месторождений. М., «Наука», 1974. 237 с.

**Мстиславский М. М., Зиновьев В. В.** О причинах различия концентраций редкоземельных элементов на хемогенных и некоторых органогенных фосфатах.— «Докл. АН СССР. Серия геол.», 1969, т. 185, № 5, с. 1145—1148.

**Николаева И. В., Ковалева Л. Т., Сухаренко А. В.** Эволюция химического состава и классификация минералов группы глауконитов.— В кн.: Глауконит в современных нижнепалеозойских и докембрийских отложениях. М., «Наука», $1971_1$, с. 81—111.

**Николаева И. В., Симонова В. И., Бородаевская З. В.** Бор в ордовикских минералах группы глауконита.— В кн.: Глауконит в современных нижнепалеозойских и докембрийских отложениях. М., «Наука», $1971_2$, с. 124—131.

**Никольская Ю. П., Таранцева М. И.** К вопросу о геохимии урана в фосфоритах.— «Геол. и геофиз.», 1967, № 12, с. 40—46.

**Озол А. А.** Особенности геохимии гипергенного бора и вопросы формирования его месторождений галогенно-осадочного типа.— «Литология и полезные ископаемые», 1967, № 5, с. 143—155.

**Пилипенко П. П.** Литий в глауконитах.— «Минеральное сырье», 1927, № 7—8, с. 437—440.

**Пилипенко П. П.** О совместном нахождении лития и бора в глауконитах.— «Ученые записки Саратов. гос. ун-та», 1934, вып. I, с. 111—117.

**Попова З. Д.** Алюмофосфатные руды Байконурского района.— В кн.: Геология и ресурсы агрохимического сырья Казахстана. Алма-Ата, «Наука», 1965, с. 40—47.

**Попова З. Д.** Вавеллит из алюмофосфатного месторождения Сарысай.— В кн.: Литолог. исслед. в Казахстане. Алма-Ата, «Наука», 1966, с. 173—185.

**Русаков В. П.** К изучению радиоактивности фосфоритов.— «Записки Областного комплексного науч.-исслед. ин-та». Киев, 1932, с. 7—13.

**Русаков В. П.** О содержании радия и тория в фосфоритах.— «Материалы к изучению естественных производительных сил западной области. Геофизика», 1933, вып. II, с. 3—11.

**Самойлов Я. В.** К минералогии фосфоритовых месторождений.— «Труды комиссии Моск. с.-х. ин-та по исследованию фосфоритов. Серия I. М., 1911—1915, с. 3—7.

**Семенов Е. И., Холодов В. Н., Баринский Р. Л.** Редкие земли в фосфоритах.— «Геохимия», 1962, № 5, с. 434—439.

**Смирнов Ф. Л.** Роль фосфора и условия его концентрации в магматических горных породах.— В кн.: Апатиты. М., «Наука», 1968, с. 15—26.

**Смирнов А. И.** Процессы формирования промышленных типов руд на фосфоритном месторождении Аксай.— В кн.: Геол. месторождений горно-химического сырья. М., Госхимиздат, 1959, с. 209—236.

**Страхов Н. М.** Основы теории литогенеза. Т. I — III. М., Изд-во АН СССР, 1960.

**Таранцева М. И.** Физико-химические исследования по обоснованию накопления и распределения урана в фосфоритах. Новосибирск, «Наука», ротапринт, 1969. 20 с.

**Телитченко М. М.** О накоплении и распространении урана, тория и стронция в дафниях и рыбах.— «Бюл. МОИП. Отд. биол.», 1958, вып. 3, с. 75—86.

**Ферсман А. Е.** Геохимия отдельных элементов.— В кн.: Избр. труды. Т. V. М., Изд-во АН СССР, 1959, с. 45—332.

**Хейнрих Э. У.** Минералогия и геология радиоактивного минерального сырья. М., ИЛ, 1962. 603 с.

**Холодов В. Н.** О редких и радиоактивных элементах в фосфоритах.— «Труды ИМГРЭ АН СССР», 1963, вып. 17, с. 67—109.

**Холодов В. Н.** Редкие элементы в месторождениях фосфоритов.— В кн.: Геохимия, минералогия и генетические типы месторождений редких элементов. Т. III. М., «Наука», 1966, с. 685—704.

**Холодов В. Н.** Редкие земли в процессе выветривания фосфоритов Каратау.— «Геохимия», 1972, № 10, с. 1063—1070.

**Холодов В. Н.** Осадочный рудогенез и металлогения ванадия. М., «Наука», 1973. 261 с.

**Холодов В. Н., Горский С. П., Казанский М. Г.** Редкие земли в глауконитах.— «Литология и полезные ископаемые», 1966, № 5, с. 80—89.

**Холодов В. Н., Блисковский В. З.** Геохимия элемеитов-примесей в фосфоритоносных формациях.— В кн.: Литология фосфоритоносных отложений. М., «Наука», 1976, с. 29—42.

**Шишкина О. В., Павлова Г. А.** Йод в фосфоритовых конкрециях и костном фосфате современных осадков шельфа.— «Геохимия», 1973, № 10, с. 1573—1577.

**Ясырев А. П.** Микроэлементы в пластовых и желваковых фосфоритах некоторых месторождений центральных районов РСФСР.— «Литология и полезные ископаемые», 1964, № 3, с. 66—76.

**Ясырев А. П.** Золото и серебро в фосфоритах Русской платформы.— «Труды ЦНИГРИ», 1967, вып. 72, с. 123—158.

**Ясырев А. П.** О золотоносности мезозойских желваковых фосфоритов Русской платформы.— «Докл. СССР. Серия геол.», 1969, т. 185, № 6, с. 1354—1357.

**Altschuler Z. S.** The Weathering of Phosphate Deposits — Geochemical and Environmental Aspects.— In: Environmental phosphorus Handbook. N. Y.— London — Sydney — Toronto, 1973, p. 33—96.

**Altschuler Z. S., Clarke R. S., Young E. Y.** Geochemistry of Uranium in Apatite and Phosphorite.— "U. S. Geol. Survey Prof. Paper. 314 — D", 1958, p. 45—90.

**Altschuler Z. S., Cuttitta F., Berman S.** Rare Earth in Phosphorites — Geochemistry and Economic Potential.— "U. S. Geol. Survey Prof. Paper. 575 — B", 1967, p. 154.

**Altschuler Z. S., Yaffe E. B., Cuttitta F.** The Aluminium Phosphate Zona of the Bone Valley Formation and its Uranium Deposits.— "U. S. Geol. Survey Prof. Paper.", 1956, 300, p. 495—504.

**Bowie S. H. U., Atkin D.** An unusually radioactive fossil fish from Thurso. Scotland.— "Nature", 1956, v. 177, N 4506, p. 487—488.

**Fleischer M., Altschuler Z. S.** The relationship of the rare-eath composition to geological environment.— "Geochim. et Cosmochim. Acta", 1969, v. 33, N 6, p. 725—732.

**Frondel C., Ito Y., Montgomery A.** Scandium content of some aluminium phosphates.— "American Mineralogist", 1968, v. 53, N 7—8, p. 1223—1231.

**Foa F.** Minor constituents and trace elements in Negev phosphate rocks.— "Nature", 1958, v. 181, N 4624, p. 1676.

**Goldberg E. D.** Marine Geochemistry.— "Ann. Rev. Phys. Chem.", 1961, N 12, p. 249—265.

**Gulbrandsen R. A.** Minor elements in phosphorites of Phosphoria Formation.— "Econ. Geol.", 1960, v. 55, N 6, p. 1876.

**Hanter F. R.** Occurence of heavy minerals in the pebble phosphate deposits of Florida.— "Mining Technol.", 1947, v. 12, N 5, p. 1—4.

**Hill W. L., Marshall H., Jacob K.** Minor metallic constituents of phosphate rocks.— "Industr. and Eng. Chem.", 1932, v. 24, N 11, p. 1011—1022.

**Hill W. L., Jacob K. D.** Determination and occurence of iodine in phosphate rocks.— "J. Assoc. Offic. Agric. Chemists", 1933, v. 16, p. 927—965.

**Jacob K. D. e. a.** The composition and distribution of phosphate rocks with Special reference to the United States.— "U. S. Rept. Agric. Techn. Bull.", 1933, N 364, p. 189.

**Jaffe E. B.** Abstracts of the literature on synthesis of apatites and some related phosphates.— "U. S. Geol. Survey. circ.", 1951, v. 135, p. 167.

**Krauskopf K. B.** Sedimentary deposits of rare metals.— "Econ. Geol. Fiftieth. Anniver. Volume", 1905—1955, 1955, pt. I, p. 411—463.

**Larsen E. S. Ir., Fletcher M. N., Cisney E. A.** Strontian apatite.— "Am. Mineral.", 1952, v. 37, N 656, p. 656—658.

**Love J. D.** Vanadium and associated elements in the Phosphoria Formation on the Affton area, western Wyoming.— "Geol. Surv. Prof. Paper.", 1961, N 424-C, p. 279—282.

**McKelvey V. E.** Uranium in phosphate rocks.— "U. S. Geol. Survey Prof. Paper", 1956, N 300, p. 477—481.

**McKelvey V. E.** Abundance and Distribution of Phosphorus in the Lithosphere.— In: Environmental Phosphorus Handbook. N. Y.— London — Sydney — Toronto, 1973, p. 13—33.

**McKelvey V. E., Nelson J. M.** The characteristics of marine uranium — bearing sedimentare rocks.— "Econ. Geol.", 1950, v. 45, p. 35—53.

**Moore C. B.** Phosphorus in Meteorites and Lunar Samples.— In: Environmental Phosphorus Handbook. N. Y.— London — Sydney — Toronto, 1973, p. 1—13.

**Parker R. B., Toots H.** Minor elements in fossil bone.— "Geol. Soc. Amer. Bull.", 1970, v. 81, N 3, p. 925—932.

**Ralph W. Y., Wyckoff R. W. G., Doberenz A. R.** The strontium content of fossil teeth and bones.— "Geochim. et Cosmochim. Acta", 1968, v. 32, N 1, p. 109—115.

**Robinson W. O.** The presence and determination of molibdenum and rare earth in phosphate rocks.— "Soil Sci.", 1948, N 66, p. 317—322.

**Swaine D. Y.** The Trace Element content of Fertilizers.— "Comm. Bureau of Soil Techn. Commun.", 1962, N 52, p. 306.

**Tooms Y. S., Summerhayes C. R., Cronan D. S.** Geochemistry of Marine Phosphate and Manganese Deposits.— "Ocean. Mar. Biol. Ann. Rev.", 1969, v. 7, p. 49—100.

# ВЕЩЕСТВЕННЫЙ СОСТАВ ОКЕАНСКИХ ФОСФОРИТОВ

*П. Л. БЕЗРУКОВ, Г. Н. БАТУРИН, В. З. БЛИСКОВСКИЙ*

*Институт океанологии АН СССР, Москва*

Фосфориты на дне океанов распространены на подводных окраинах континентов, главным образом на шельфах, на отдельных мелководных банках, а также многих подводных горах (Батурин, Безруков, 1971, 1976; Безруков, Батурин, 1976).

На шельфах Юго-Западной Африки (Намибии) и Перу — Чили обнаружены современные и позднечетвертичные фосфориты, что позволяет исследовать здесь весь комплекс сопутствующих их формированию фациальных условий.

Характерными чертами океанографической обстановки зон современного фосфоритообразования являются пассатные ветры и постоянные вдольбереговые течения, подъем к поверхности с глубин 150—250 м обогащенных фосфором океанических вод, высокая биологическая продуктивность фитопланктона и последующих звеньев пищевой цепи. Вследствие этого на дне накапливаются биогенные, главным образом глинисто-кремнистые осадки с повышенным содержанием органического вещества и геохимически подвижного биогенного фосфора. В осадках развиваются интенсивные диагенетические процессы, включая перераспределение фосфора, который осаждается из поровых вод в виде фосфатных гелей. Постепенно уплотняясь, они превращаются сначала в рыхлые, а затем твердые фосфатные зерна и желваки. Наряду с этим в осадках происходит фосфатизация биогенного карбонатного детрита, копролитов, костей, заполнение фосфатом полостей раковин фораминифер и моллюсков (Батурин, 1969; Батурин и др., 1970).

Наиболее детально вся эта гамма фосфатных образований исследована на внутренней части шельфа Намибии на глубинах 70—120 м, где выделены следующие основные типы современных фосфатных стяжений:

1. Фосфатизированные сгустки ила размером от долей миллиметра до 8—10 см. От вмещающих темно-зеленых диатомовых илов они отличаются желтовато-серой окраской и несколько более плотной консистенцией.

2. Рыхлые фосфатные стяжения, округлые или сглаженно-уплощенные, размером до 1—4 см. Они сложены светлым микрокристаллическим (лишь в отдельных участках изотропным) фосфатом, в массе которого рассеяны пелитовые частички, обломки панцирей и шипов диатомей, редкие микроглобулы пирита. Вторым важным компонентом являются опаловые панцири диатомей размером 0,05—0,25 мм, количество которых варьирует от 1—2 до 30—40%. Часто они покрыты синеватым налетом сульфида железа; у некоторых панцирей опал стенок замещен слабо поляризующим фосфатом. В небольшом количестве (до 1—2%) присутствуют чешуйки и игольчатые кристаллики кальцита. Обломочного терригенного материала не более 3—4%. Это углова-

Таблица 1

**Средний химический состав современных фосфатных образований и вмещающих диатомовых илов с шельфа Намибии, %**

| Характеристика материала | $SiO_2$ опал. | $P_2O_5$ | CaO | $Fe_2O_3$ общ. | $CO_2$ | F | $C_{орг}$ | П.п.п. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Ил диатомовый . . . | До 50 | 0,62 | 3,0 | 1,00 | 2,43 | Сл. | 5,35 | 24,15 |
| Линзы фосфатизированного ила . . . . . | 44,0 | 8,32 | 6,96 | 1,12 | 1,17 | 0,34 | 2,75 | 19,44 |
| Рыхлые фосфатные стяжения . . . . . | 14,30 | 24,85 | 35,92 | 0,80 | 5,30 | 2,45 | 0,61 | 14,00 |
| Хрупкие фосфатные стяжения . . . . . | 4,65 | 28,66 | 42,27 | 1,60 | 5,34 | 3,02 | 0,43 | 12,08 |
| Плотные сливные конкреции . . . . . | 0,15 | 32,09 | 46,42 | 0,20 | 6,33 | 3,02 | 0,36 | 11,14 |

тые алевритовые и мелкопесчаные зерна кварца, полевых шпатов, пироксенов, роговой обманки, акцессорных минералов.

3. Хрупкие желваки округлой и лепешковидной формы; отличаются от предыдущей разновидности более высокой твердостью — около 3 по шкале Мооса. Опаловые панцири диатомей нацело замещены слабо поляризующим фосфатом, который собран в округлые, неясных очертаний сгустки. Подобный же фосфат выполняет и полости диатомей. В желваках этого типа встречаются обломки костей и фосфатные копролиты. Как и в рыхлых стяжениях, присутствуют терригенные минералы, кальцит, пирит.

4. Плотные массивные буроватые желваки; минералогически и структурно-петрографически сходны с вышеописанными, но по сравнению с ними сильнее литифицированы.

На рис. 1 представлена микрофотография шлифа из рыхлого фосфатного стяжения, а в табл. 1 — химический состав фосфатных образований и вмещающих диатомовых илов шельфа Юго-Западной Африки.

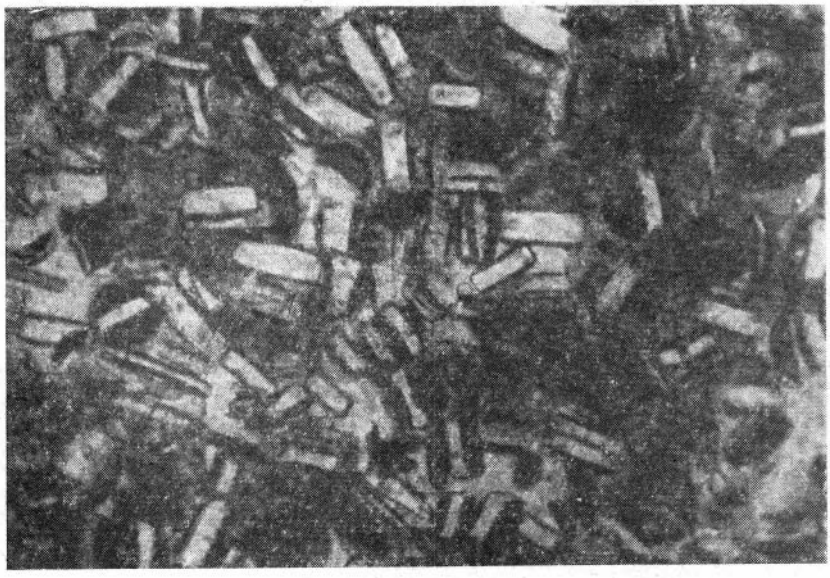


*Рис. 1.* Рыхлое фосфатное стяжение, шельф Юго-Западной Африки. Шлиф 152—1, увел. 140, николи ||. Опаловые панцири диатомей в массе криптокристаллического фосфата.

В комках и линзах фосфатизированного ила содержится около 8% $P_2O_5$, в рыхлых стяжениях — до 25%, в плотных — 31—33%. Параллельно с фосфором растет содержание CaO, $CO_2$ и F и уменьшается содержание воды, органического вещества, кремнезема, железа.

Аналогичные закономерности эволюции состава и строения современных фосфоритов характерны и для другого района их распространения — шельфа Перу — Чили. Но здесь в конкрециях больше (до 40—60%) терригенного материала — зерен плагиоклазов, пироксенов и других обломочных минералов (Батурин и др., 1975; Батурин, Петелин, 1972; Burnett, 1974).

Дочетвертичные фосфориты на подводных окраинах континентов распространены как вблизи зон современного фосфоритообразования, так и во многих других районах, где современные фосфориты не обнаружены. В большинстве этих районов океанографическая обстановка близка к той, которая существует в зонах современного фосфоритообразования, но с тем отличием, что накоплению современных биогенных осадков здесь препятствуют сильные придонные течения. Видимо, фосфатный материал дочетвертичных фосфоритов формировался тем же путем, что и современный. Впоследствии, при характерной для шельфов неустойчивости режима седиментации, накопление фосфатоносных осадков сменилось их размывом; произошла остаточная концентрация перемытого и переотложенного материала, «сгружение» его в виде фосфатных песков, скоплений фосфоритовых желваков, костных брекчий. Крупные фосфоритовые глыбы несут, как правило, следы нескольких стадий фосфатизации.

Одно из самых крупных скоплений шельфовых фосфоритов в Тихом океане выявлено близ берегов Калифорнии, где общая протяженность фосфоритоносной зоны превышает 2000 км. Фосфориты слагают зерна и конкреции, которые иногда срастаются в плиты размером в несколько дециметров. Местами встречаются фосфоритовые конгломераты и брекчии, в которых фосфатный цемент скрепляет обломки фосфоритов и других пород, а также кости млекопитающих и рыб. В некоторых конкрециях наблюдаются ходы сверлящих животных, заполненные фосфатом или кальцитом. Фосфориты содержат фосфатные оолиты с ядрами в виде раковин фораминифер, глауконитовых или терригенных зерен. Глауконит нередко выполняет полости раковин фораминифер. В фосфоритовых конкрециях и плитах присутствуют угловатые и полуокатанные обломки различных осадочных, вулканических и метаморфических пород, зерна кварца, полевых шпатов, пироксенов, слюд, акцессорных минералов. В фосфатном цементе содержится аморфный кремнезем, остатки диатомей, радиолярий, спикулы губок. Фосфат цемента изотропен, в то время как фосфат, замещающий раковины фораминифер и другие известковые частицы или образующий концентрические слои оолитов, раскристаллизован (Emery, 1960).

На западном шельфе Калифорнийского полуострова, у берегов Мексики, распространены овоидные фосфатные зерна и пластинчатые обломки створок фосфатных брахиопод в количестве до 15—40% от веса осадка. Овоидные зерна бесструктурны и содержат постоянную примесь аморфного кремнезема в форме оболочек или выполнений полостей. Присутствуют также пирит, тонкодисперсный кальцит, органическое вещество (D'Anglejan, 1967).

В северной части этой зоны, у побережья США, большая часть фосфоритов имеет миоцен-плиоценовый возраст и залегает in situ. Фосфатные пески мексиканского шельфа аллотигенны и являются продуктом размыва и переотложения плиоцен-плейстоценовых пород близлежащей суши.

В подчиненном количестве у берегов Мексики встречаются фосфатные образования других типов. На плоских вершинах подводных ба-

нок залегают карбонатные породы, среди которых найдены обломки доломита; некоторые из них метасоматически замещены фосфатом по периферии или по трещинам. В верхней части континентального склона обнаружены частично фосфатизированные фораминиферовые илы; в шлифах видно, что фосфат в них замещает кальцит раковин и глинисто-карбонатный материал (D'Anglejan, 1968).

Древние шельфовые фосфориты широко распространены также на поднятии Чатам, у берегов Австралии и по восточной и западной периферии Атлантического океана: у побережий Флориды, Северной Каролины, Западной Африки; отдельные их находки известны на шельфах Португалии, Аргентины, Бразилии, Тринидада. Возраст фосфоритов колеблется от плиоценового до позднемелового (у берегов Марокко).

На внешнем шельфе Намибии относительно древние (видимо, миоценовые) фосфориты залегают в непосредственной близости от описанных выше голоценовых, но на несколько больших глубинах. Типичные образцы фосфоритов из этого района представляют собой песчаники с базальным цементом, состоящим из аморфного нераскристаллизованного фосфата с тончайшими выделениями сульфидов железа. В терригенной части преобладают зерна кварца (0,05—0,20 мм), от угловатых до полуокатанных; в небольшом количестве содержатся полевые шпаты, иногда с отчетливой микроклиновой решеткой. В фосфатном цементе заключены также округлые зерна светло-зеленого глауконита и овулы тонкокристаллического пирита (рис. 2). Фаунистические остатки немногочисленны.

В сравнении с этими фосфоритами в шлифах образцов фосфоритов с марокканского шельфа (рис. 3) и плато Блейк (к востоку от Флориды (рис. 4, *а*, *б*) в большом количестве присутствуют раковины фораминифер. Они сложены кальцитом микрокристаллического или радиально-лучистого строения, а внутренние полости раковин выполнены микрокристаллическим фосфатом с примесью тонкодисперсного кальцита. Фосфат вне раковин также слабо раскристаллизован. Глауконит в фосфоритах частично окрашен гидроокислами железа в бурый цвет.

Фосфориты у берегов Южной Африки (банка Агульяс), изучавшиеся начиная с 70-х годов прошлого века, представлены главным образом желваками фосфатизированных фораминиферовых известняков и кварцево-глауконитовых песчаников (Murray, Renard, 1891; Collet, 1905; Parker, 1975; Parker, Siesser, 1972). Желваки состоят из раковин фораминифер и моллюсков, зерен терригенных минералов и глауконита, скрепленных фосфатным или гётитово-фосфатным цементом. Фосфориты являются продуктом переотложения (в олигоценовое и более позднее время) фосфоритоносных палеогеновых пород. Здесь, как в большинстве других современных и древних фосфоритов шельфа, положение фосфата в полостях раковин (рис. 5) и развитие его по карбонату створок свидетельствуют о том, что фосфат фиксировался путем его осаждения или замещения материала раковин в осадках. Это подтверждается, в частности, структурным и фаунистическим сходством фосфатизированных известняков с нефосфатизированными их разностями, распространенными в том же районе.

Из геохимических и минералого-петрографических данных следует, что в формировании древних и современных фосфоритов на океанских шельфах важную роль играли четыре группы процессов: а) поступление фосфора на дно в составе органогенного детрита; б) диагенетическое его перераспределение в осадках; в) замещение фосфатом органических остатков — сначала мягких тканей, а затем и скелетов организмов; г) последующий перемыв осадков, приводящий к концентрации фосфатных стяжений.

Следует отметить, что в современных фосфоритах среди органических остатков обычно преобладают опаловые панцири диатомей, а во

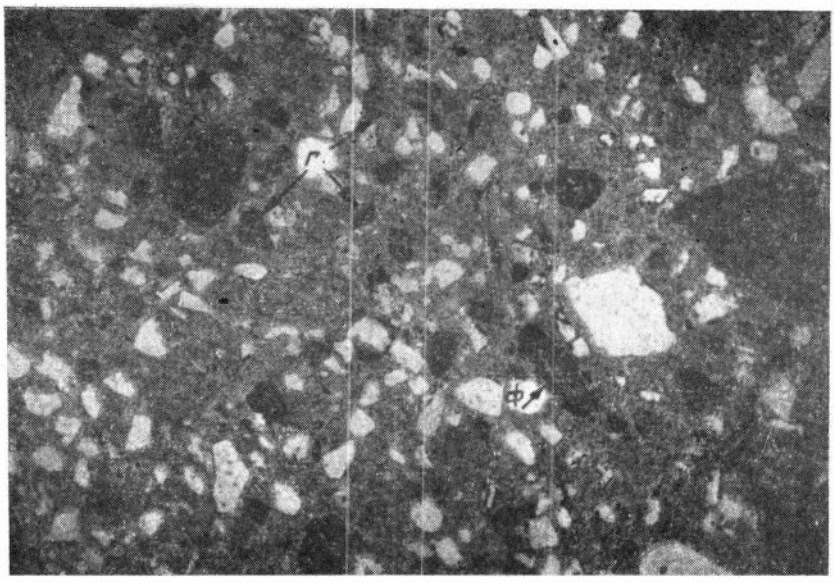



*Рис. 2.* Фосфатный песчаник, шельф Намибии. Шлиф 215, увел. 80, николи ||. Светлое — терригенные, преимущественно кварцевые зерна, цемент фосфатный. Округлые темные овулы — пирит с тонкой глауконитовой оторочкой; *г* — зерна глауконита; *ф* — фосфатизированный фрагмент фауны.

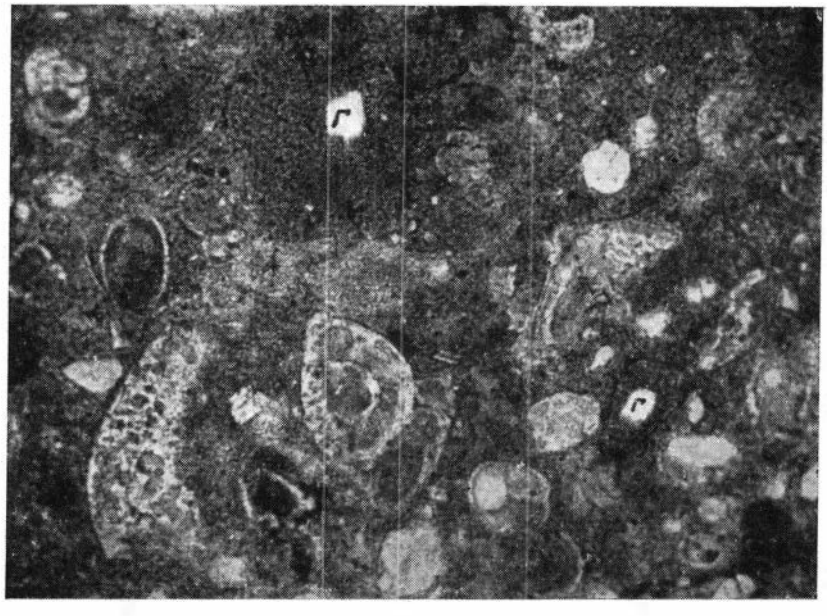



*Рис. 3.* Фосфорит, шельф Марокко. Шлиф 770, увел. 160, николи ||. Фосфат в смеси с тонкодисперсным кальцитом выполняет внутренние полости кальцитовых раковин фораминифер; *г* — глауконит.

многих скоплениях более древних фосфоритов — фораминиферы и другие организмы с известковым скелетом. Это не дает основания утверждать, что в современную эпоху фосфоритообразование связано только с диатомовыми, а в третичное и меловое время — с фораминиферовыми осадками. Но все же существенное отличие современных фосфоритов океанских шельфов от дочетвертичных состоит именно в большем распространении в последних кальцита.

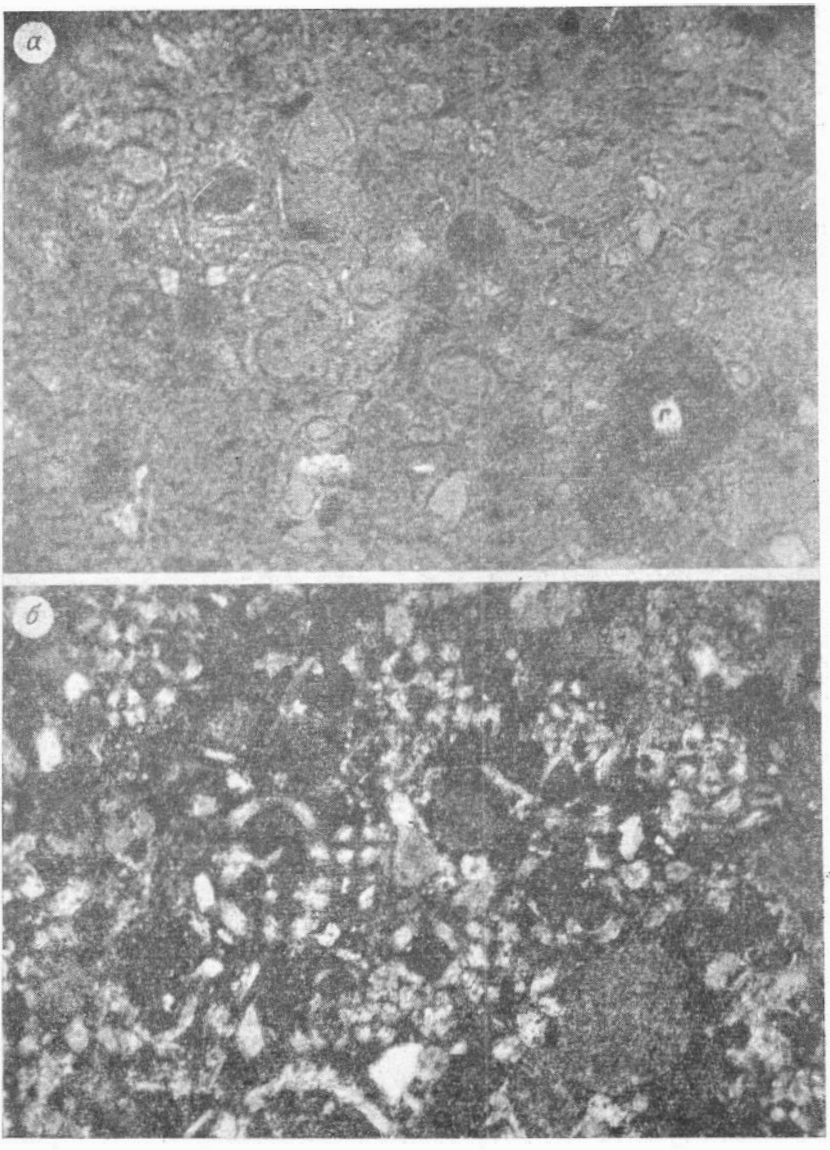



*Рис. 4.* Фосфорит, плато Блейк. Шлиф 540, увел. 160.
*а* — николи ||; *б* — николи +. Фосфат выполняет внутренние полости раковин форaминифер, скелет которых сложен радиально-лучистым кальцитом; *г* — глауконит.

По многим своим свойствам и особенностям, в том числе по вещественному составу, дочетвертичные шельфовые фосфориты близко отвечают морским фосфоритам промышленных залежей на суше, причем как раз тем из них, которые в существующих классификациях (Бушинский, 1945; Гиммельфарб, 1965; Соколов, 1974) относятся к желваковому типу. Набор основных минералов в древних фосфоритах шельфов и желваковых фосфоритовых рудах один и тот же: фосфат, глауконит, пирит, гидроокислы железа (гётит). Обломочные минералы — кварц, полевые шпаты, различные темноцветные и акцессорные — служат лишь инертным фоном фосфатообразования.

Набор второстепенных минералов в желваковых фосфоритах промышленных месторождений шире: в них встречаются цеолиты, сидерит, гипс и другие сульфаты. Это объясняется, с одной стороны, тем, что

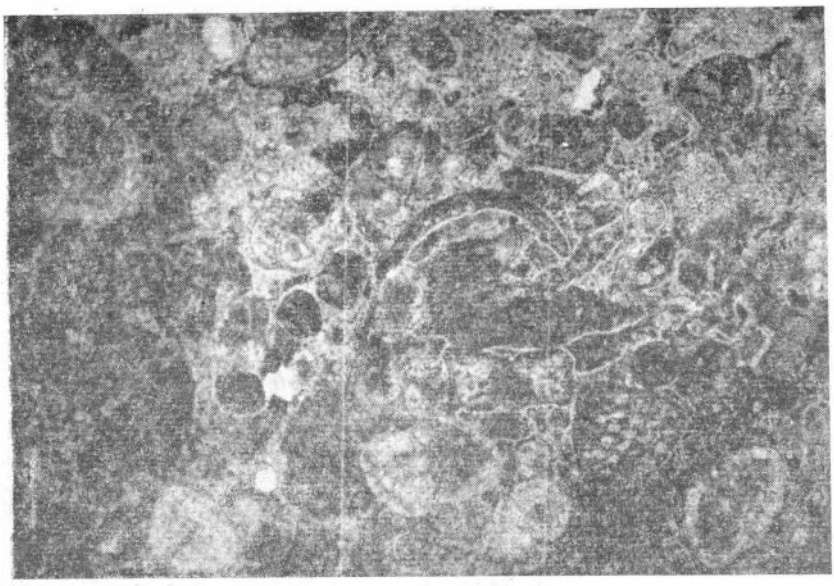


*Рис. 5.* Фосфатизированный известняк, банка Агульяс. Шлиф 390, увел. 80, николи ||. Фосфат выполняет полости разнообразных раковин.

фосфориты суши исследованы гораздо более детально, чем океанские. С другой стороны, некоторые минералы (например, гипс) являются продуктами континентального выветривания и отсутствие их в океанских фосфоритах вполне естественно.

Фосфориты на подводных горах более всего распространены в Тихом океане на глубинах от 200—300 до 3000 м и более. Кроме того, они обнаружены в Индийском и Атлантическом океанах. Их возраст, судя по остаткам морской фауны и микрофлоры, в разных районах океанов различен — от конца раннего мела до плейстоцена. Такого широкого возрастного диапазона фосфориты встречены, например, в северо-западной части Тихого океана в системе гор Маркус — Неккер (Безруков, 1971; Безруков и др., 1969; Catalano, 1973).

Фациальная обстановка и геохимические условия формирования этих фосфоритов еще мало исследованы. Подводные горы имели сложную геологическую историю. Многие из них прошли островную и мелководную стадии, о чем свидетельствуют их срезанные волновой эрозией вершины и остатки мелководной фауны. В дальнейшем они претерпели дифференцированные опускания и, возможно, эпизодические поднятия, сопровождавшиеся размывом осадков. Местами не исключена роль последующих изменений состава и структур пород под влиянием гидротермальных процессов.

Сами подводные горы сложены в основном вулканическими (базальтоидного типа) породами; на большинстве из них залегают карбонатные породы и осадки. Ниже кратко описываются только некоторые разновидности фосфоритов с отдельных подводных гор.

Фосфатно-карбонатные породы подняты, в частности, с подводной банки Милуоки (южная оконечность Императорских подводных гор в северной части Тихого океана).

На микрофотографии (рис. 6) показан шлиф типичной фосфатно-карбонатной породы из этого района. Основу структуры составляют скелеты фораминифер, сложенные радиально-лучистым кальцитом; полости раковин выполняет тонкокристаллический фосфат с микрочешуйками кальцита. В этом отношении данные породы напоминают фосфориты плато Блейк и некоторых других шельфовых районов. Присут-

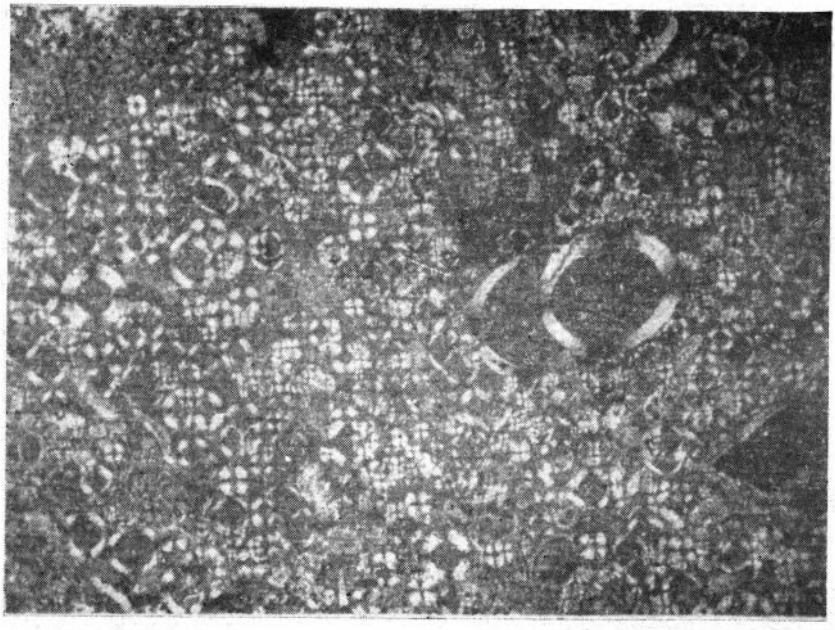


*Рис. 6.* Фосфатно-карбонатная порода, банка Милуоки. Шлиф 6261—2г, увел. 40, николи полускрещены. Светлое — радиально-лучистый кальцит скелетов фораминифер, темно-серое — микрокристаллический фосфат.

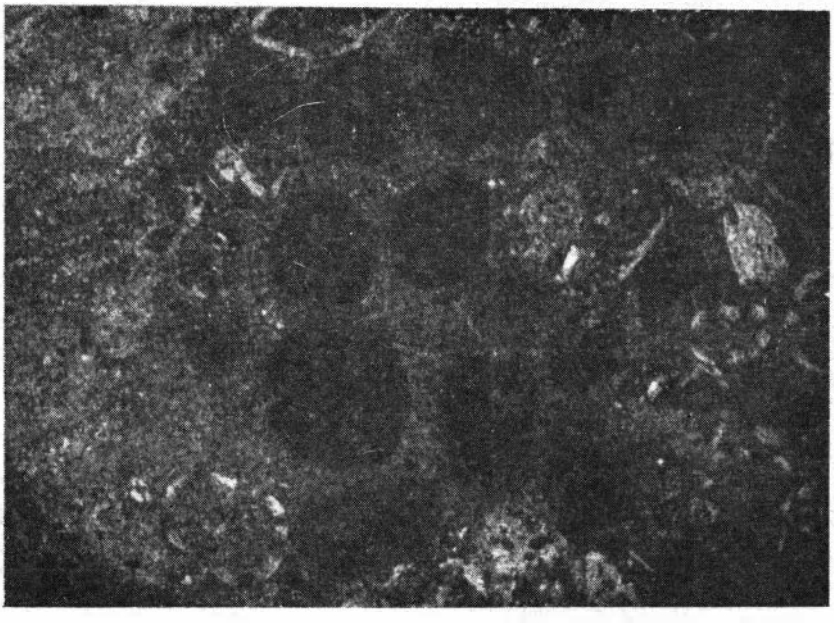


*Рис. 7.* Обломок фосфорита в карбонатно-фосфатной брекчии, банка Милуоки. Шлиф 6261-1А, увел. 110, николи полускрещены. Округлые фосфатные зерна в тонкокристаллическом кальцитовом цементе.

ствуют также остатки известкового нанопланктона (Батурин и др., 1977). Фосфориты банки Милуоки образовались путем метасоматического замещения фосфатом органогенных известковых осадков. Характерной особенностью этих фосфоритов является полное отсутствие терригенных минералов; глауконит очень редок, лишь в отдельных шлифах встречены его сильно разрушенные зерна буроватой окраски.

Местами карбонатные породы банки Милуоки имеют брекчиевид-

ный облик. Среди обломков брекчии встречаются и такие, в которых фосфат находится в диагенетических стяжениях — округлых зернах размером 0,4—0,6 мм среди тонкокристаллического кальцита (рис. 7). Фосфат в этих зернах иногда окрашен в серый или слегка зеленоватый цвет и совершенно изотропен.

В ряде образцов фосфоритов с других подводных гор Тихого океана также наблюдалось практически полное замещение карбоната фосфатом. При этом в породах могут сохраняться реликты органогенной структуры фораминиферовых, коралловых или рудистовых известняков.

По внешнему облику изученные образцы фосфоритов представляют белые, желтые, кремовые, розовые или зеленоватые породы с раковистым изломом и однородной пелитоморфной микроструктурой, в которой обнаруживаются реликты замещенных фосфатом карбонатных раковин. Обломки фосфоритов покрыты корками гидроокислов железа и марганца, слагают ядра железо-марганцевых конкреций.

С одной из гор поднята глыба фосфато-кремнистой породы, состоящей из чередующихся участков кремнистой (88,3% $SiO_2$) и фосфатной (до 31,47% $P_2O_5$) породы. Кремнезем представлен халцедоном и кварцем. В нижней части глыбы наблюдаются участки с реликтовой структурой фораминиферового известняка (Безруков и др., 1969).

Среди фосфатизированных вулканических и вулканогенно-осадочных пород на подводных горах отмечены измененные базальты, туфобрекчии и туфопесчаники. Они залегают в виде разнообразных обломков и глыб, слагают ядра железо-марганцевых конкреций на вершинах, склонах и у подножий гор.

Туфобрекчии состоят из обломков базальтоидных пород, в том числе пористых витробазальтов с хлоритом и палагонитом. Фосфат выполняет роль цемента (рис. 8), а также присутствует в секущих трещинах. Иногда в полях фосфата видны реликты органогенной структуры и небольшие реликтовые участки фораминиферовых известняков.

Вероятный способ формирования этих пород включает в качестве первой стадии образование туфобрекчий путем смешения измененных обломков базальтов и туфов с рыхлым неконсолидированным фораминиферовым осадком. Затем происходила фосфатизация и литификация карбонатного вещества.

В фосфатизированных базальтах (рис. 9) хорошо видна интерсертальная структура основной массы, палагонитизированной и хлоритизированной, окрашенной в бурый цвет гидроокислами железа. Миндалины выполнены радиально-лучистыми или концентрического строения кристаллическими агрегатами чистого фосфата; заметно фосфатизирована и основная масса.

Интересна порода из фосфоритного ядра марганцевой конкреции с подводной горы к югу от банки Милуоки (ст. 6263). В породе (рис. 10) присутствуют гальки измененных базальтов, в том числе и фосфатизированных, аналогичных вышеописанным. Среди микрокристаллической фосфатной массы цемента наблюдаются беспорядочно ориентированные кристаллики апатита (с $N_{ср}=1{,}630$) сигарообразной формы (до 0,5×0,1 мм). В отдельных участках почти весь цемент представлен кристаллическим апатитом. В цементе заключены округлые буровато-зеленые зерна глауконита, сформировавшиеся, видимо, в обычных морских условиях. Но наряду с этим в материале цемента встречаются сглаженные обломки светлого концентрически-слоистого фосфата с радиально-лучистым угасанием. Фосфаты с такой почковидно-корковой текстурой обычно кристаллизуются в пустотах и трещинах и характерны, в частности, для образований коры выветривания (Занин, 1975).

Среди фосфоритов некоторых подводных гор поднятия Маркус-Неккер в Тихом океане (ст. 6266) и одной из подводных гор в восточ-

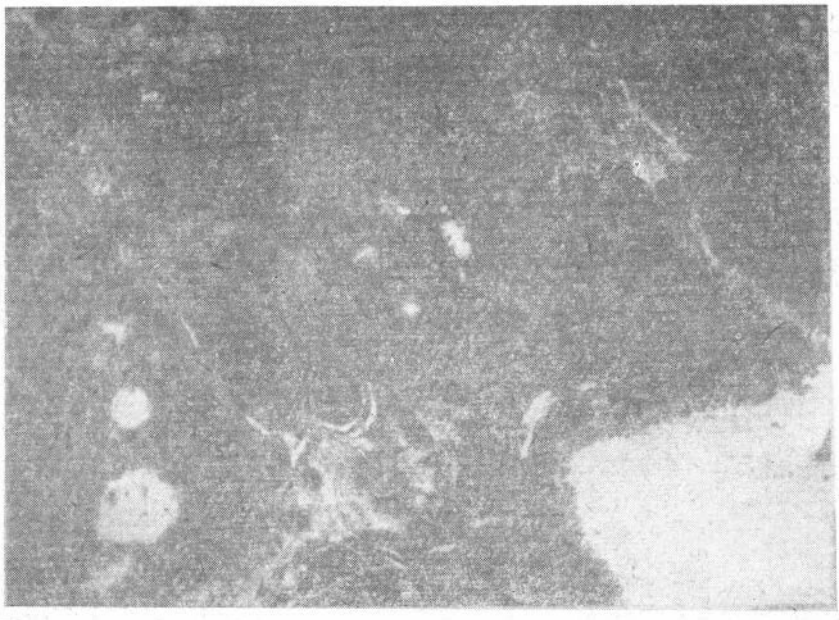


*Рис. 8.* Фосфатная туфобрекчия, плато Манихики. Шлиф. 6333-108, увел. 40, николи ||. В левой части — криптокристаллический фосфат.

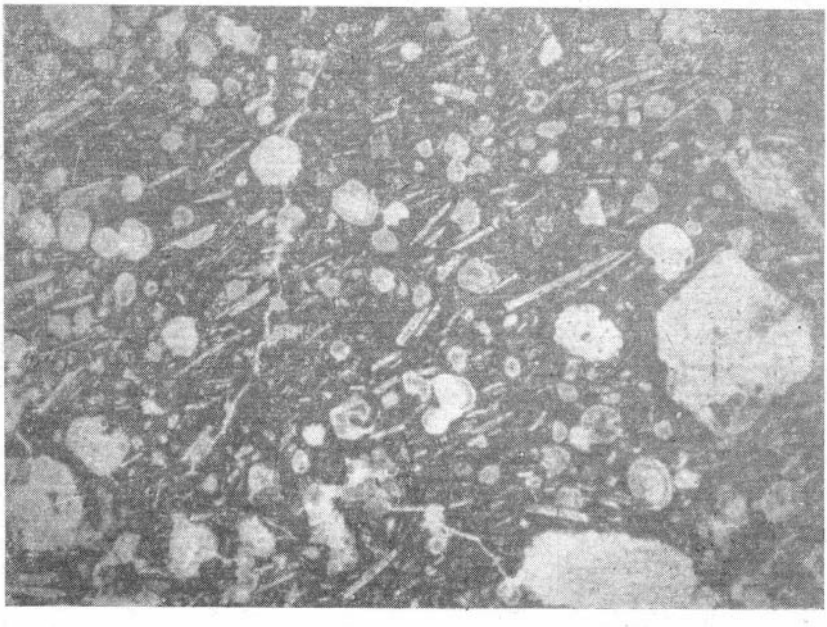


*Рис. 9.* Фосфатизированный базальт. Подводная гора к юго-западу от банки Милуоки. Шлиф 6265-ф, увел. 80, николи ||. Видна интерсертальная структура основной массы, миндалины выполнены агрегатами фосфата.

ной части Индийского океана (ст. 6754) выявлены фосфатные брекчии, которые по структуре сходны с образованиями фосфатоносных кор выветривания.

На микрофотографиях (рис. 11, 12) представлены шлифы двух таких брекчий. В первой из них почковидно-корковые обломки фосфата погружены в тонкокристаллическую фосфатную же массу (см. рис. 11). Второй образец состоит из остроугольных темных обломков фосфоритов

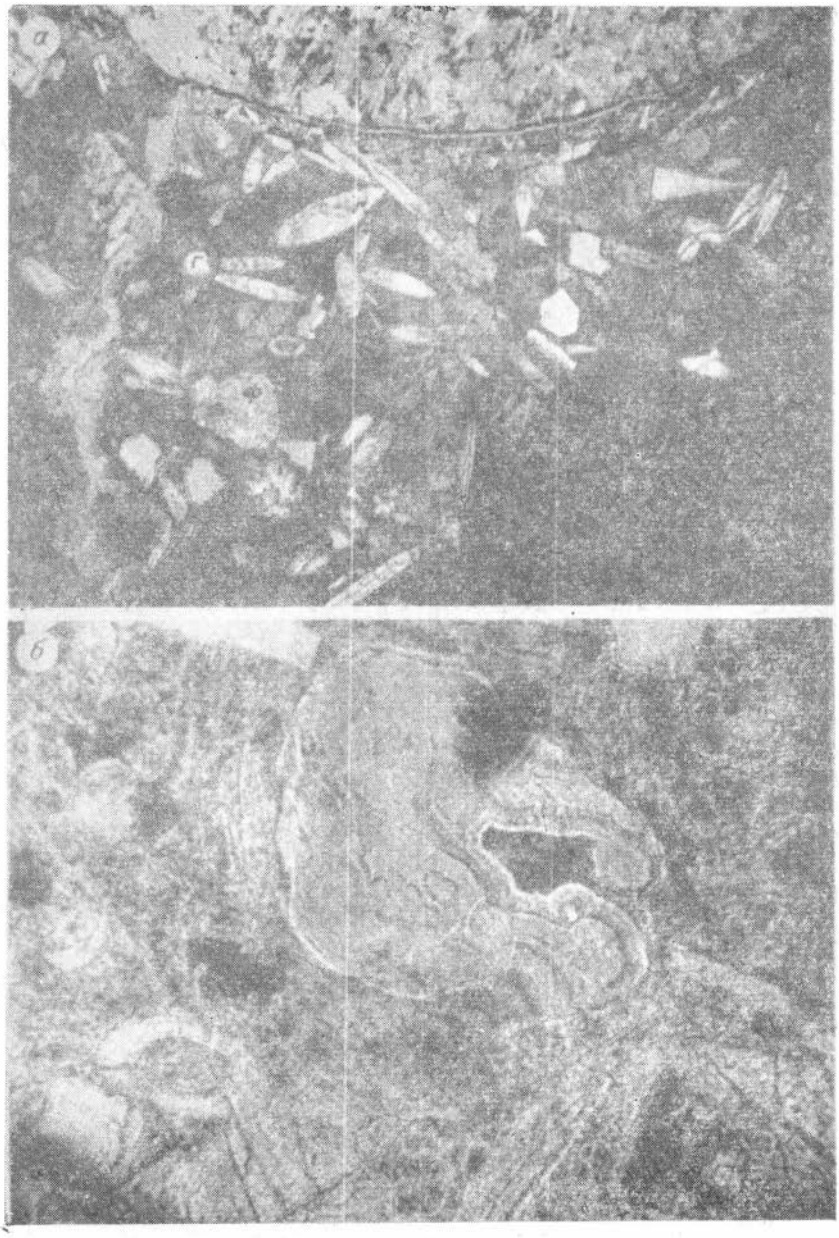


*Рис. 10.* Фосфоритная брекчия. Подводная гора к югу от банки Милуоки. Шлиф 6263-В-1, николи полускрещены:

*а* — увел. 80; виден край базальтовой тальки, кристаллики апатита; *г* — глауконит, *ф* — участок концентрически-слоистого фосфата с радиально-лучистым угасанием; *б* — увел. 340, участок концентрически-слоистого фосфата.

различных размеров, также сцементированных тонкокристаллическим фосфатным цементом (см. рис. 12). В цементе и в меньшей степени в обломках присутствуют несколько генераций фосфата, свидетельствующих о многостадийности формирования данной брекчии.

С геологической точки зрения наличие на некоторых подводных горах фосфоритов, образовавшихся в субаэральных условиях, не исключено. В настоящее время на многих островах Тихого и Индийского океанов (Науру, Рождества и др.), представляющих собой выступающие над водой вершины подводных гор, развиты метасоматические

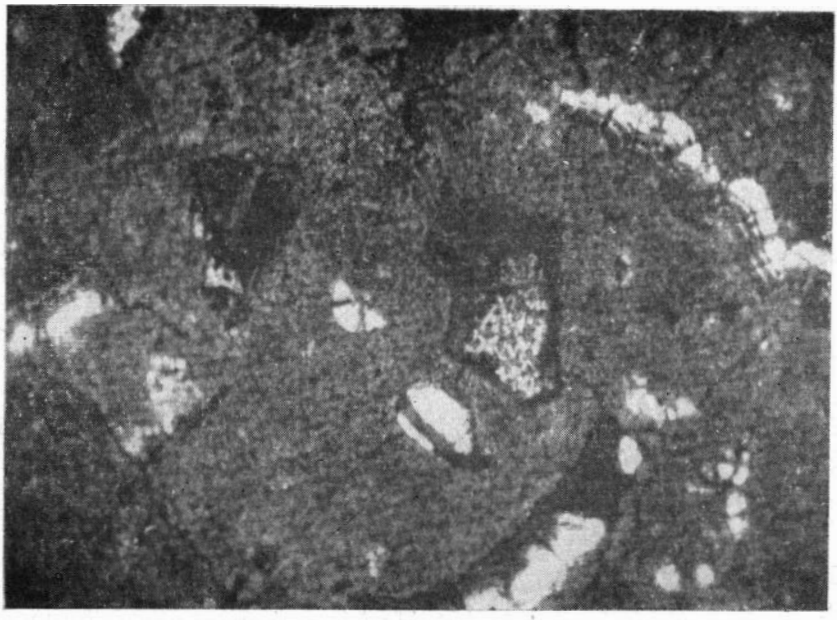


*Рис. 11.* Фосфоритная брекчия. Подводные горы поднятия Маркус-Никкер. Шлиф 6266, увел. 160, николи полускрещены. Почковидно-корковые обломки фосфата погружены в тонкокристаллическую фосфатную массу.

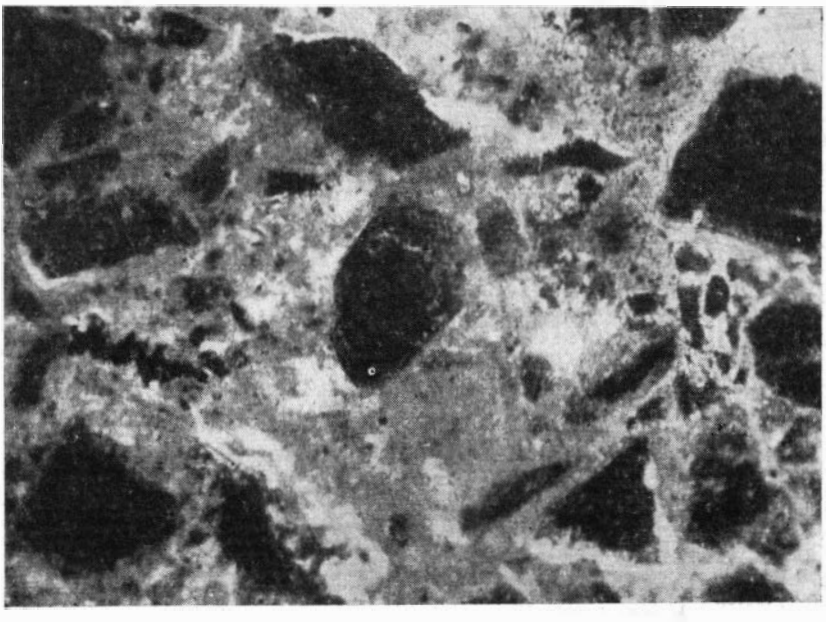


*Рис. 12.* Фосфоритная брекчия. Подводная гора в Индийском океане. Шлиф 6757, увел. 80, николи ||. Остроугольные темные фосфоритные обломки сцементированы тонкокристаллическим фосфатом.

фосфориты (так называемые островные), возникшие при воздействии гуано на карбонатные или вулканические породы (Trueman, 1965). На развитие брекчий цементации среди залежей таких фосфоритов указывает Ю. Н. Занин (1975).

Результаты нескольких химических анализов фосфоритов с подводных гор приведены ранее (Батурин, Безруков, 1976).

Таблица 2

**Химический состав, показатели преломления ($N_{ср}$) и параметры элементарной ячейки ($a_0, c_0$) океанских фосфоритов**

| № п/п | $P_2O_5$ общ. | $P_2O_5$ лимонно-раств. | CaO | MgO | $Al_2O_3$ | $Fe_2O_3$ общ. | $K_2O$ | $Na_2O$ | $CO_2$ | F | $SO_3$ | Нераст. ост. | $C_{орг}$ | П.п.п. $CO_2$ | Сумма (—O=F) | $CO_2/P_2O_5$ | $N_{ср}$ (±0,002) | $a$, Å | $c$, Å |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 27,40 | 6,24 | 42,28 | 1,60 | 2,10 | 4,18 | | | 4,22 | 2,75 | 1,90 | 6,96 | | 4,63 | 97,86 | 0,154 | 1,600 | 9,326 | 6,901 |
| 2 | 31,40 | 14,08 | 45,64 | 1,00 | | 0,19 | 0,08 | 1,52 | 4,79 | 3,27 | 1,33 | 0,08 | | 8,95 | 96,88 | 0,152 | 1,589 | 9,331 | 6,891 |
| 3 | 31,70 | 12,60 | 47,32 | 0,50 | | 0,20 | 0,46 | 1,97 | 4,26 | 2,85 | 1,30 | 0,41 | 0,92 | 7,86 | 97,63 | 0,134 | 1,586 | 9,330 | 6,890 |
| 4 | 32,10 | 7,30 | 48,16 | 1,90 | | 0,59 | 0,48 | 2,32 | 3,84 | 4,13 | 1,76 | 0,51 | 0,22 | 2,32 | 96,60 | 0,120 | 1,602 | 9,330 | 6,900 |
| 5 | 30,10 | | 46,20 | | | 1,98 | 0,10 | 0,88 | 5,31 | 4,38 | 1,63 | 0,19 | | 5,12 | 94,05 | 0,176 | 1,604 | 9,331 | 6,901 |
| 6 | 39,30 | 9,54 | 51,52 | 0,40 | 0,89 | 0,99 | 0,09 | 1,04 | 0,95 | 2,50 | Сл. | | | 3,48 | 100,11 | 0,024 | 1,600—1,607 | 9,360 | 6,870 |
| 7 | 24,10 | 14,35 | 36,68 | 1,10 | | 0,40 | 0,60 | 1,41 | 3,64 | 1,40 | 1,08 | | | 27,52 | 97,34 | 0,151 | 1,568 | Рентгено-аморфен | |

Примечания. 1 — обр. 540. Плато Блейк (к востоку от Флориды), фосфоритовая конкреция, палеоген. 2 — обр. 2046. Внутренний шельф Намибии, фосфатизированный копролит, голоцен. 3—обр. 152. Внутренний шельф Намибии, желвак фосфорита в диатомовом иле, голоцен. 4—обр. 6349. Подводная гора в северной части Тихого океана, фосфатизированный известняк, палеоген. 5 — обр. 6261—1. Банка Мильоки в северной части Тихого океана, фосфатизированный известняк, плейстоцен (?). 6 —обр. 6333—108. Плато Манихики в южной части Тихого океана, эмаль зуба акулы, плиоцен (?). 7—обр. 1001. Внешний шельф Намибии, пористая кость китообразного, плейстоцен (?). В сумму не входит $P_2O_5$ (лимоннораствор.)

Фосфатный минерал всех рассмотренных фосфоритов имеет фторкарбонатапатитовый состав (табл. 2). Первый образец — фосфат с плато Блейк — загрязнен включениями глауконита, а последний представляет собой не полностью минерализованную кость китообразного и содержит много органического вещества. Фосфат других образцов почти без примесей.

Отношение $CO_2/P_2O_5$ во всех образцах (кроме эмали зуба акулы) довольно постоянно: 0,120—0,154. Это немногим меньше, чем в желваковых фосфатах на суше. В минералах из дочетвертичных фосфоритов (плато Блейк и подводные горы Тихого океана) содержание $CO_2$ отражается на величине $N_{ср}$ и параметре $a_0$ аналогично тому, как это имеет место в фосфатах промышленных месторождений. В современных фосфоритах $N_{ср}$ значительно ниже, чем следовало бы ожидать, исходя из количества $CO_2$[1]. Это связано с очень высоким содержанием в них воды (во всех образцах, кроме 1001, потеря при прокаливании минус $CO_2$ почти в точности отвечает количеству $H_2O$).

Как показали термогравиметрические исследования (Блисковский и др., 1975), современным фосфатам присущи некоторые структурные особенности, конкретизировать которые пока не удалось.

Обращает на себя внимание пониженное (против стехиометрии для фторкарбонат- и фторапатита) содержание фтора в зубном и костном фосфате (обр. 6,7 в табл. 2). Такие фосфаты in vivo по составу близки к гидроксилкарбонатапатиту, но, попав в океанские осадки, подвергаются постепенной флюоризации. Со временем фосфаты этого типа также перейдут во фторкарбонатапатит.

## ЛИТЕРАТУРА


**Батурин Г. Н.** Аутигенные фосфоритовые конкреции в современных осадках шельфа Юго-Западной Африки.— «Докл. АН СССР», 1969, т. 189, № 6, с. 1359—1362.

**Батурин Г. Н., Безруков П. Л.** Фосфориты на дне океанов.— В кн.: История Мирового океана. М., «Наука», 1971, с. 237—258.

**Батурин Г. Н., Безруков П. Л.** Фосфориты и фосфоритоносные отложения на дне океанов.— В кн.: Палеонтология. Морская геология. Междунар. геол. конгресс. XXV сессия. Докл. сов. геологов. М., «Наука», 1976, с. 206—221.

**Батурин Г. Н., Блисковский В. З., Лисицын А. П.** Верхнечетвертичные фосфоритовые конкреции у побережья Перу.— «Океанология», 1975, т. 15, вып. 3, с. 484—488.

**Батурин Г. Н., Коченов А. В., Петелин В. П.** Фосфоритообразование на шельфе Юго-Западной Африки.— «Литология и полезные ископаемые», 1970, № 3, с. 15—26.

**Батурин Г. Н., Петелин В. П.** Конкреции фосфоритов на шельфе Чили.— «Литология и полезные ископаемые», 1972, № 3, с. 3—10.

**Батурин Г. Н., Шуменко С. И., Дубинчук В. Т.** Кокколитофориды в фосфоритах с подводных гор северо-западной части Тихого океана.— «Океанология», 1977, т. 17, вып. 1, с. 90—93.

**Безруков П. Л.** О связи полезных ископаемых дна океанов с тектоническими структурами.— В кн.: Проблемы теоретической и региональной тектоники. М. «Наука», 1971, с. 281—290.

**Безруков П. Л., Андрющенко П. Ф., Мурдмаа И. О., Скорнякова Н. С.** Фосфориты на дне центральной части Тихого океана.— «Докл. АН СССР», 1969, т. 185, № 4, с. 913—916.

**Безруков П. Л., Батурин Г. Н.** Литология и возраст океанских фосфоритов.— В кн.: Литология фосфоритоносных отложений. М., «Наука», 1976, с. 20—28.

**Блисковский В. З., Батурин Г. Н., Кузьмина Т. С.** О фосфатном веществе некоторых фосфоритов со дна океана.— «Литология и полезные ископаемые», 1975, № 4, с. 3—9.

**Бушинский Г. И.** О классификации фосфоритов.— «Докл. АН СССР», 1945, т. 47, № 2.

**Гиммельфарб Б. М.** Закономерности размещения месторождений фосфоритов СССР и их генетическая классификация. М., «Недра», 1965. 307 с.

**Занин Ю. Н.** Вещественный состав фосфатоносных кор выветривания и связанных с ними месторождений фосфатов. Новосибирск, «Наука», 1975. 310 с.


[1] См. также ст. В. З. Блисковского «Минералогическая природа фосфатов кальция фосфоритов» в наст. сборнике.

**Соколов А. С.** Литология в проблеме расширения ресурсов фосфатного сырья.— «Литология и полезные ископаемые», 1974, № 3, с. 108—129.

**Burnett W. C.** Phosphorite deposits from the sea floor off Peru and Chile: radiochemical and geochemical investigations concerning their origin. Univ. of Hawaii, 1974.

**Catalano R.** Age, stratigraphy and petrography of carbonates and phosphorites.— In: Western Pacific guyots. Washington D. C., 1973 Init. Rep. DSDP, v. 20, p. 657—666.

**Collet L. M.** Les concretions phosphatees de l'Agulhas Bank (Cape of Good Hope).— "Proc. Roy. soc. Edinbourg", 1905, v. 25, p. 682—693.

**D'Anglejan B. F.** Origin of marine phosphorites off Baja California, Mexico.— "Mar. Geol.", 1967, v. 5, N 1, p. 15—44.

**D'Anglejan B. F.** Phosphate diagenesis of carbonate sediments as a mode of in situ formation of marine phosphorites: observation in a core from the eastern Pacific.— "Canad. J. Earth Sci.", 1968, v. 5, N 6, p. 81—87.

**Emery K. O.** The sea off Southern California. N. Y., Wiley, 1960. 366 p.

**Murray J., Renard A.** Deep-Sea deposits. Rep. Sci. Res. Challenger, 1873—1876. London, 1891. 525 p.

**Parker R. J.** The petrology and origin of some glauconitic and glaucoconglomeratic phosphorites from the South African continental margin.— "J. Sedim. Petrol.", 1975, v. 45, N 1, p. 230—242.

**Parker R. J., Siesser W. G.** Petrology and origin of some phosphorites from the South African continental margin.— "J. Sedim. Petrol.", 1972, v. 42, N 2, p. 434—440.

**Trueman N. A.** The phosphate, volcanic and carbonate rocks of Christmas Island, Indian Ocean.— "J. of the Geol. Soc. of Australia", 1965, v. 12, pt. 2, p. 261—283.

# МИНЕРАЛОГО-ПЕТРОГРАФИЧЕСКИЕ И СТРУКТУРНО-ТЕКСТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ФОСФОРИТОВ И ИХ ГЕОЛОГО-ГЕНЕТИЧЕСКАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ

*Б. Г. ГУРЕВИЧ*

*ГИГХС, Люберцы*

Минералого-петрографические и структурно-текстурные особенности фосфоритов нередко позволяют выяснить условия их образования. Так, фосфатные выделения в фосфоритах — слойки, линзочки, зерна (пеллеты), обломки — часто включают минеральные агрегаты, которые по своему составу или структурно-текстурным особенностям резко отличаются от вмещающей их остальной части породы. Генетическое значение этих минеральных примесей состоит в том, что они указывают на геологические условия (или среду), в которых формировались эти фосфатные компоненты. Иногда удается выяснить и механизм образования фосфоритов. Приведем некоторые примеры.

В фосфоритах Каратау фосфатные зерна содержат примесь халцедона, тогда как цемент бывает самый различный — карбонатный, фосфатный и т. д. На большом статистическом материале А. И. Смирнов и А. М. Тушина (1962) показали, что фосфатные зерна формировались в фосфатно-кремнистом илу и лишь последующий перемыв приводил к сгруживанию их в различные типы осадков.

В зернисто-ракушечных фосфоритах Сибирской платформы, по данным Р. К. Пауль, фосфатные компоненты (слепки ядер пелеципод и микроконкреции) содержат примесь терригенного кварца только алевритовой размерности, хотя они заключены в кварцевом песчанике. Это свидетельствует о том, что лингулы обитали в алевритовом осадке, а зернисто-ракушечные фосфориты формировались в результате перемыва и сгруживания фосфатных раковин и микроконкреций в кварцевый песок.

Подобных примеров можно привести множество. Однако целесообразнее детально рассмотреть эти вопросы на примере одного или нескольких месторождений какого-либо фосфоритоносного бассейна. В этом отношении представляют интерес месторождения Хубсугульского бассейна, и в первую очередь Ухагольское, где наиболее отчетли-

во проявляется генетическое значение минералого-петрографических и структурно-текстурных особенностей фосфоритов, позволяющих выяснить механизм их формирования. Месторождение это довольно крупное — второе после Хубсугульского.

Фосфоритоносная забитская свита вендского возраста Ухагольского месторождения характеризуется кремнисто-терригенно-карбонатным составом и цикличным строением. В ее составе И. Н. Семейкин и др. (1976) выделяют четыре седиментационных цикла, выраженных периодически повторяемым трансгрессивно-регрессивным рядом осадков. Эти циклы построены таким образом, что максимум трансгрессии приходится на средние их части. В верхах второго и третьего седиментационных циклов залегают две фосфоритные пачки: нижняя и верхняя, включающие по два-три фосфоритных пласта. Обе продуктивные пачки соответствуют регрессивным частям седиментационных циклов и разделены пачкой светлых доломитов (50—100 м). Главное значение имеет нижняя фосфоритная пачка. Она включает два фосфоритных пласта мощностью 7—15 м со средним содержанием 15—16% $P_2O_5$, разделенных пластом (5—20 м) фосфатсодержащих кремнистых доломитов.

Для Ухагольского месторождения характерно чрезвычайное разнообразие фосфоритов, обусловленное многообразием слагающих их фосфатных и нефосфатных компонентов. Среди фосфатных выделений различаются слойки и линзочки (30—40%), выделения неправильной формы (40—50%), пеллеты (10—15%), обломки (5—10%), редко оолиты. Под термином «пеллеты» мы понимаем мелкие (до 2 мм) округлые образования различной генетической природы, как это и принято в Геологическом словаре (1973). Этот термин собирательный: фосфатные пеллеты представлены стяжениями (микроконкрециями), псевдоморфозами по карбонатным пеллетам, окатанными обломочками фосфорита и др. При этом природа фосфатных пеллет не всегда однозначно может быть установлена. Нефосфатные компоненты представлены прослоями известняков, различных доломитов (углистых, гидрослюдистых, алевритистых, песчанистых, кремнистых), алевролитов, песчаников, сланцев сложного состава, а также конкрециями кремней. Различные сочетания фосфатных и нефосфатных компонентов и обусловливают все многообразие фосфоритов. Однако главным образом это объясняется резкой фациальной изменчивостью отложений. В нижней (главной) фосфоритной пачке выделяется три типа разреза, каждый из которых соответствует определенной литофациальной зоне: центральной и двум краевым. Литологический состав фосфоритов в этих зонах резко различен: в центральной литофациальной зоне фосфориты в основном состоят из хемогенных компонентов (доломит, аутигенный кварц), тогда как в строении фосфоритов краевых зон значительная роль принадлежит терригенному материалу (кварц, гидрослюды). Интересно, что фациальная изменчивость максимально проявляется на уровнях продуктивных пластов и исчезает на уровнях разделяющих их слоев.

Наибольшее значение имеют фосфориты центральной зоны, характеризующиеся кремнисто-доломитовым составом. Это темно-серые слоистые породы, состоящие из чередующихся фосфатных, доломитовых и доломитово-фосфатных прослоев, а также округлых кремнистых конкреций. Именно в этих кремнисто-доломитовых разностях наиболее четко проявлены особенности фосфоритов, имеющие важное генетическое значение.

Минералого-петрографическое изучение фосфоритов, а также вмещающих пород Ухагольского месторождения приводит к выводу, что основная масса фосфоритов сформировалась в результате фосфатизации осадка в процессе диагенеза. Наиболее отчетливо это устанавливается на основании анализа структурно-текстурных особенностей фосфоритов верхнего пласта (главной пачки). В этих фосфоритах фосфат-

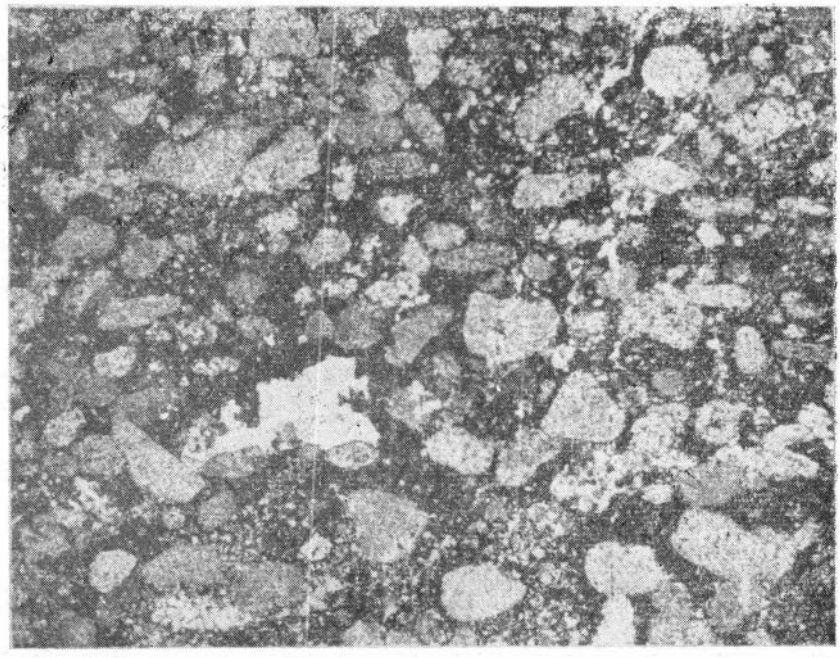


*Рис. 1.* Пеллетный доломит. Ухагольское месторождение, главная продуктивная пачка, верхний фосфоритный пласт. Обр. 380. Увел. 35. Николи +.

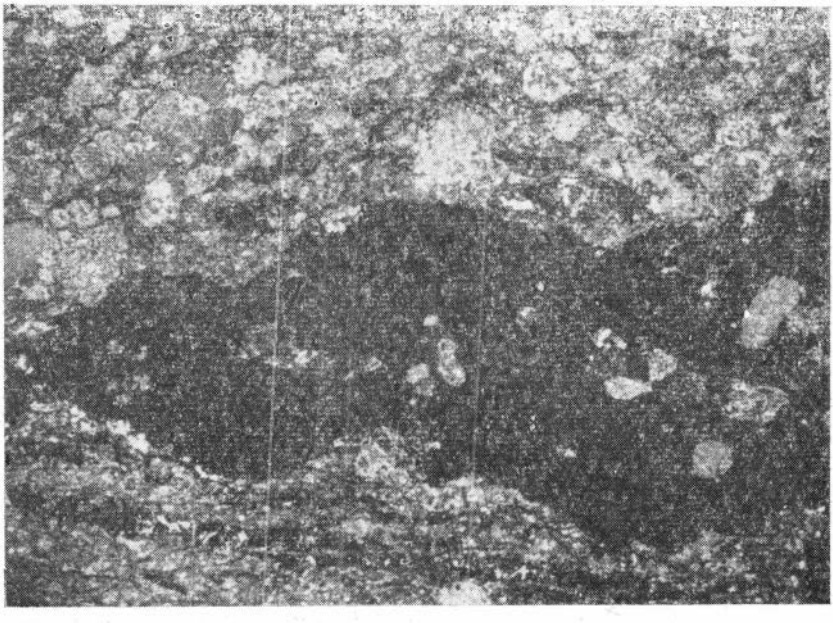


*Рис. 2.* Фрагмент фосфатной линзочки (черное) в пеллетном доломите. В линзочке заключены доломитовые пеллеты и их реликты. Привязка образца та же, что на рис. 1. Обр. 224. Увел. 35. Николи +.

ные прослои содержат реликтовый доломитовый материал в виде линзочек пеллетного доломита, отдельных пеллет, их фрагментов и тонкодисперсной примеси. Наблюдаются все стадии замещения микрозернистого и пеллетного доломита фосфатом с образованием реликтовых структур и текстур (рис. 1—4). Фосфатизации подвергались в первую

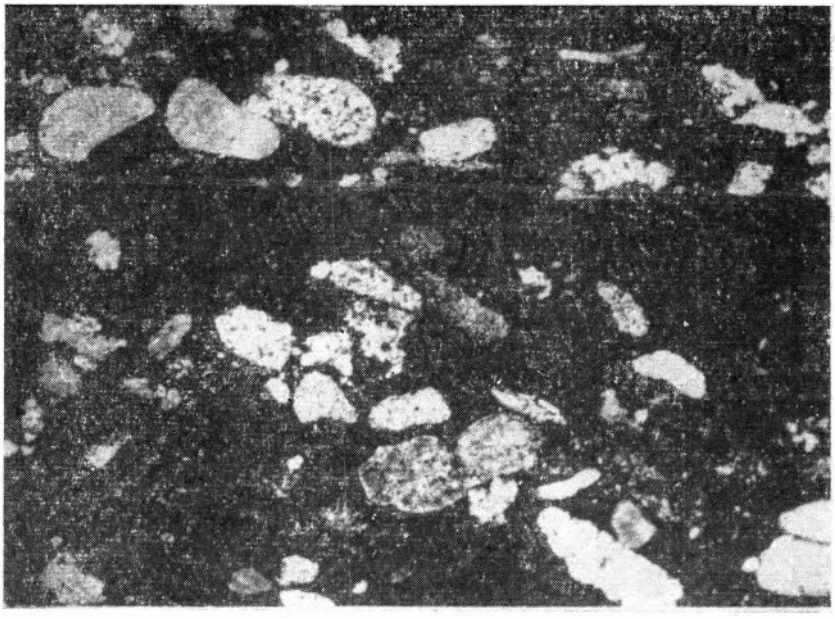


*Рис. 3.* Фосфатный прослой с доломитовыми пеллетами и их реликтами. Привязка образца та же, что на рис. 1. Обр. 98. Увел. 35. Николи +.

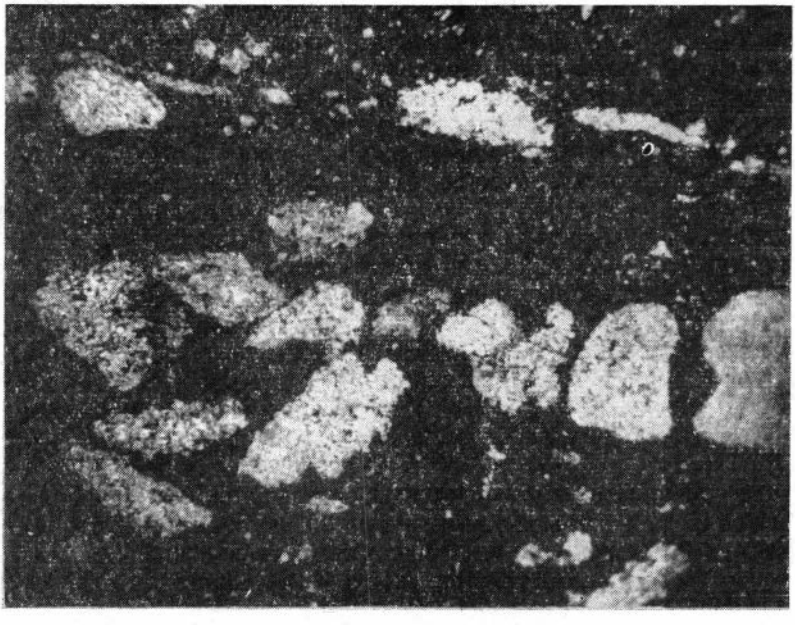


*Рис. 4.* Фосфатный прослой с доломитовыми пеллетами, корродированным фосфатом. Привязка образца та же, что на рис. 1. Обр. 99. Увел. 35. Николи +.

очередь участки микрозернистого доломита. Пеллетный же доломит фосфатизировался в последнюю очередь, когда интенсивность процесса достигала максимума и формировался сплошной фосфатный слой. Такая избирательная фосфатизация объясняется, видимо, тем, что пеллеты (природа их, вероятно, копрогенная) представляли собой относительно уплотненные участки осадка (комочки).

Аналогичные признаки фосфатизации карбонатного вещества отмечаются и в фосфоритах нижнего пласта. Но здесь фосфатные прослои содержат не доломитовые пеллеты и их реликты, а скопления микрозернистого доломита (рис. 5), что свидетельствует о формировании фосфоритов в результате замещения фосфатом однородного микрозернистого доломитового осадка. Таким образом, независимо от структурно-текстурных особенностей карбонатного осадка в обоих случаях происходит один и тот же процесс замещения его фосфатом.

Для датировки этого процесса можно воспользоваться взаимоотношениями кремнистых конкреций с вмещающими их фосфатными и карбонатными прослоями, слагающими фосфориты. На месторождении выделяются две группы кремнистых конкреций: раннедиагенетические и позднедиагенетические. Первые огибаются слоистостью вмещающих пород, вторые пересекаются ею. Важную роль временного репера приобретают раннедиагенетические кремнистые конкреции. Они позволяют установить, что процесс фосфатизации осадка происходил в стадию раннего диагенеза. На это указывают:

а) присутствие в раннедиагенетических кремнистых конкрециях фосфатных пеллет, линзочек и их реликтов;

б) огибание тех же конкреций фосфатными прослоями, а также доломитовыми прослоями, включающими различные фосфатные выделения.

Эти наблюдения одновременно доказывают относительно более позднее формирование кремнистых конкреций по сравнению с фосфатными слойками и другими фосфатными выделениями.

Важно отметить, что изучение морфологии фосфатных прослоев в обнажениях показало, что они имеют линзовидную форму, а их протяженность составляет несколько метров, редко 3—5 м (при мощности до 2—3 см). Учитывая такую морфологию фосфатных прослоев и диагенетическую их природу, можно сделать вывод, что они представляют собой своеобразные раннедиагенетические пластообразные конкреции.

Таким образом, в главной продуктивной пачке отчетливо выделяются два типа конкреций: кремнистые — более или менее изометричные и фосфатные — линзовидные.

Такая разная морфология кремнистых и фосфоритных конкреций, видимо, объясняется различной геохимической подвижностью кремнистого и фосфатного вещества в карбонатном осадке в условиях диагенеза (Гуревич, Георгиевский, 1976).

В размещении фосфоритных и кремнистых конкреций намечается четко выраженный антагонизм. Так, максимальная концентрация кремнистых конкреций (и наиболее крупные их формы) наблюдается в пласте кремнистых доломитов, разделяющих фосфоритные залежи, тогда как последние ими обеднены.

В некоторых особенностях рассматриваемых фосфоритов запечатлены и позднедиагенетические процессы. Главным из них является процесс замещения фосфатных прослоев мелко-крупнокристаллическим доломитом (второй генерации). Этот процесс на примере фосфоритов Хубсугульского фосфоритоносного бассейна обстоятельно описан А. В. Ильиным (1973), а также Э. А. Егановым (1974).

Под микроскопом прослеживаются все стадии процесса: от выполнения трещин дегидратации в фосфатных слойках до полной их дезинтеграции с образованием фосфатных пеллет и выделений неправильной формы (рис. 6). При этом фосфатные прослои приобретают псевдообломочную структуру, иногда не отличимую от структур, типичных для кластогенных пород. Характерно, что доломитизация распространяется только в пределах фосфатных прослоев (с одной какой-либо стороны, обычно с кровли), не затрагивая смежные прослои микрозернистого доломита (рис. 7). Это, а также выполнение мелко-крупнокристалличе-

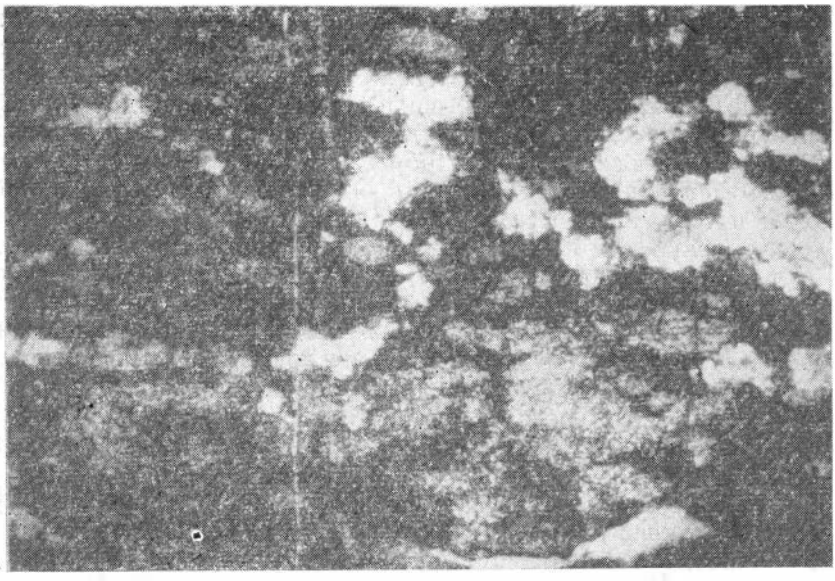


*Рис. 5.* Фосфатный прослой с реликтами микрозернистого доломита (серое) и выделениями доломита второй генерации (белое), замещающего фосфат. Ухагольское месторождение, главная продуктивная пачка, нижний фосфоритный пласт. Обр. 436. Увел. 30. Николи +.

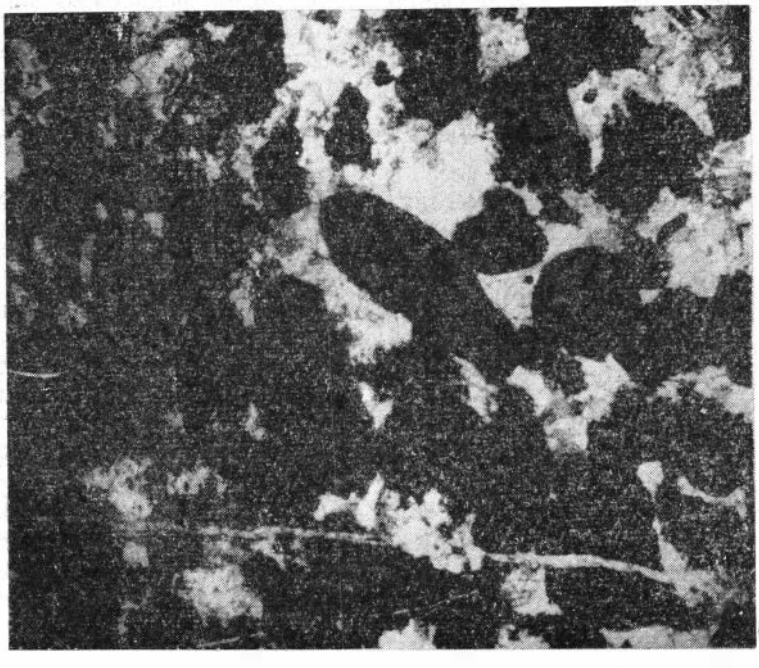


*Рис. 6.* Фосфатные пеллеты и неправильные выделения, образованные в результате замещения фосфата доломитом второй генерации (белое). Ухагольское месторождение, главная продуктивная пачка, нижний фосфоритный пласт. Обр. 436. Увел. 30, Николи +.

ским доломитом трещин дегидратации свидетельствует о позднедиагенетической его природе. Отмечается зависимость интенсивности доломитизации от мощности фосфатных прослоев: чем она больше, тем интенсивнее выражен процесс. Это, видимо, связано с тем, что увеличе-

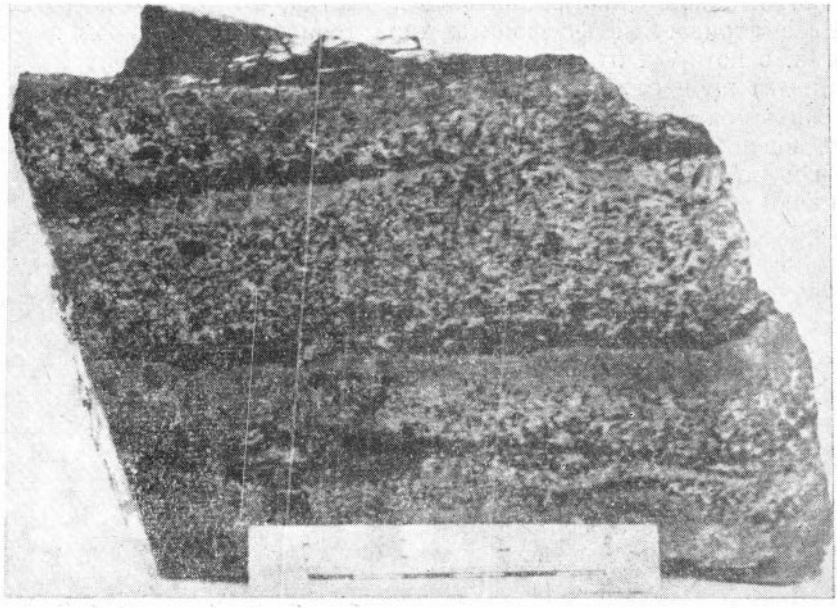


*Рис. 7.* Доломитозый фосфорит. Хубсугульское месторождение, главная продуктивная пачка, нижний фосфоритный пласт. Фосфатные прослои (черное) замещаются доломитом второй генерации (белое) с образованием псевдообломочной структуры; серое — доломитовые прослои.

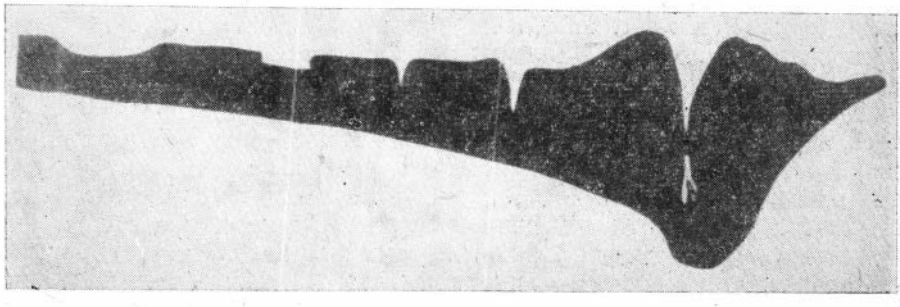


*Рис. 8.* Зависимость интенсивности трещин дегидратации от толщины слоя осадка по экспериментальным данным Юнгста (Чухров, 1955).

ние толщины осадка приводит к образованию более крупных трещин дегидратации, с выполнения которых и начинается процесс доломитизации, при этом нижняя граница осадка остается ровной. Такая зависимость (рис. 8) на основе экспериментальных данных показана Юнгстом (Чухров, 1955). Это хорошо объясняет, почему процесс доломитизации в фосфоритах начинается с кровли фосфатных прослоев.

Таким образом, позднедиагенетическая доломитизация приводит к разубоживанию фосфатного осадка и формированию относительно более низкокачественных фосфоритов. Ориентировочные расчеты показывают, что в результате этого процесса выносится 10—20% фосфатного вещества.

Изложенный материал свидетельствует о том, что в раннем и позднем диагенезе протекают два разнонаправленных процесса: первый

приводит к накоплению фосфатного вещества, а второй — к его потере.

Рассматриваемые фосфориты характеризуются и другими особенностями, в которых отражен ряд более поздних (эпигенетических и гипергенных) процессов. Однако главным, определившим облик фосфоритов, считается процесс диагенетической фосфатизации осадка. Естественно, возникает вопрос: как широко проявлен этот процесс? Выше отмечалось, что на месторождении помимо нижней (главной) продуктивной пачки имеется еще и верхняя. Наиболее отчетливо признаки диагенетической фосфатизации проявлены в самых ее верхах, где распространены фосфатсодержащие песчанистые доломиты и фосфориты с линзовыми текстурами и текстурами взламывания осадка. Причем отмечается полная аналогия этих текстур в доломитах и фосфоритах и признаки диагенетического замещения доломитовых линз и обломков фосфатом. Показательно, что максимально фосфатизированными оказываются периферийные части доломитовых выделений, тогда как центральные фосфатизированы в значительно меньшей степени. Таким образом, и здесь наблюдаются признаки замещения карбонатного вещества фосфатом. Более того, они отмечаются в фосфатсодержащих породах и на других фосфатоносных уровнях забитской свиты.

Таким образом, признаки диагенетической фосфатизации осадка отмечаются в породах на различных стратиграфических уровнях забитской свиты и свидетельствуют о том, что на протяжении длительного времени накопления мощной свиты отложений (1000 м) в основе механизма формирования фосфоритов и фосфатсодержащих пород всего месторождения лежит один и тот же процесс. Фосфатизации подвергался пестрый по своему литологическому составу осадок, который варьировал от существенно хемогенного до терригенного. Литологический состав осадка в значительной степени обусловил интенсивность фосфатизации и морфологические формы фосфатных выделений (слойки, линзочки, пеллеты). Так, в карбонатном осадке преимущественно формировались слойковые формы, а в глинисто-кремнистом, кварцево-песчанистом и глинистом — пеллетные.

Еще более отчетливо влияние литологического состава осадка сказалось на интенсивности процесса диагенетической фосфатизации. Интенсивность фосфатизации закономерно уменьшается в ряду осадков: доломитовый — глинисто-кремнистый — кварцево-песчанистый — глинистый. Поэтому наиболее высококачественными являются существенно доломитовые разности фосфоритов и самыми низкокачественными (до фосфатсодержащих пород) — гидрослюдисто-сланцевые. Это положение хорошо объясняет факты расклинивания продуктивных пластов слоями фосфатсодержащих сланцев и случаи несовпадения литологических границ и границ продуктивности, которые нередко отмечаются на месторождении.

Изложенный выше материал касался одного только Ухагольского месторождения. Естественно, возникает вопрос: как широко проявлен этот процесс на площади всего Хубсугульского фосфоритоносного бассейна? С этих позиций рассмотрим (с севера на юг) фосфоритные месторождения восточного борта этого бассейна: Боксонское, Южно-Ухагольское, Улеин-Дабинское, Хубсугульское.

На Боксонском месторождении распространены пеллетные фосфориты, в которых фосфатные пеллеты представляют собой фосфатизированные в стадию диагенеза карбонатные онколиты. Удается даже установить их таксономическое положение (по устному сообщению З. А. Журавлевой, это — группа vesicularites). На Южно-Ухагольском месторождении (непосредственное продолжение Ухагольского на территорию МНР) и Улеин-Дабинском распространены фосфориты ухагольского типа со всеми характерными признаками диагенетической фосфатизации. На самом крупном Хубсугульском месторождении надежные

признаки этого процесса установлены пока только в верхнем фосфоритном пласте (главной пачки), который составляет около 40% запасов руд месторождения.

Можно, таким образом, полагать, что значительная часть фосфоритов Хубсугульского бассейна сформировалась в результате фосфатизации осадка в стадию раннего диагенеза. При этом источником фосфора являлись, вероятно, иловые воды с повышенным содержанием растворенных фосфатов. Вопрос о поступлении фосфора в иловые воды не совсем ясен. Можно лишь предполагать, что фосфор в иловых водах накапливался в результате разложения организмов. Косвенно об этом свидетельствует залегание в основании фосфоритных пачек черных углеродистых пород (Ухагольское месторождение).

Таким образом, на примере ряда месторождений Хубсугульского бассейна можно видеть, что важным рудообразующим фактором формирования некоторых геосинклинальных месторождений может быть процесс диагенетической фосфатизации осадка. Поэтому некоторые месторождения, которые традиционно рассматриваются как типично седиментационные, следует считать седиментационно-диагенетическими.

Детальное изучение вещественного состава и структурно-текстурных особенностей фосфоритов позволяет сделать ряд важных генетических выводов. Несомненно, что по мере углубления наших представлений о вещественном составе и строении фосфоритов будут выявляться все новые возможности познания их генезиса.

## ЛИТЕРАТУРА

**Еганов Э. А.** Проблемы образования и размещения пластовых фосфоритов. Новосибирск, «Наука», 1974. 180 с.

**Геологический** словарь. Т. 2, М. «Недра», 1973, с. 75.

**Гуревич Б. Г., Георгиевский А. Ф.** Особенности диагенетического конкрецнеобразования при формировании докембрийских фосфоритов Ухагольского прогиба (Восточный Саян).— В кн.: Рудные конкреции и конкреции рудоносных формаций. Л., 1976, с. 77—78.

**Ильин А. В.** Хубсугульский фосфоритоносный бассейн. М., «Наука», 1973. 167 с.

**Семейкин И. Н., Колесников В. Л., Белоголовов В. Ф., Храпаль Ю. И.** Геологическое строение и типы руд северной части Ухагольского месторождения фосфоритов.— «Геол. и геофиз.», 1976, № 9, с. 82—91.

**Смирнов А. И., Тушина А. М.** Вещественный состав и генезис фосфоритов месторождения Ак-Сай.— «Труды ГИГХС», 1962, вып. 7, с. 41—71.

**Чухров Ф. В.** Каллоиды в земной коре. М., Изд-во АН СССР, 1955. 119 с.

# СТРУКТУРНЫЕ, КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ И ДРУГИЕ ОСОБЕННОСТИ АУТИГЕННЫХ МИНЕРАЛОВ МЕСТОРОЖДЕНИЙ КОНКРЕЦИОННЫХ ФОСФОРИТОВ РУССКОЙ ПЛАТФОРМЫ

*А. С. МИХАЙЛОВ, М. И. КАРПОВА, Е. К. ВАРФОЛОМЕЕВА, С. А. ВОЛКОВА*

*ВНИИГеолнеруд, Казань*

Фосфоритовые серии месторождений конкреционных фосфоритов обычно сложены песчано-алевритовыми породами, редко карбонатными и глинистыми. Наиболее высокие концентрации фосфоритов локализуются в мелкозернистых слабоизвестковистых кварц-глауконитовых и глауконит-кварцевых песках, песчаниках, иногда алевролитах.

В вертикальном разрезе фосфоритовые серии ассоциируют с терригенными (I тип разреза), терригенно-карбонатными (II тип разреза)

Таблица 1

Геологические показатели фосфоритовых месторождений по основным типам и подтипам разрезов

| Тип разреза | Подтип разреза | Количество слоев фосфоритов | Мощность слоев, м | Суммарная мощность слоев, м | Мощность фосфоритовой серии, м | Запасы месторождений, млн. т. $P_2O_5$ (A+B+C)+$C_2$* | Примеры месторождений |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Терригенный | Сланцево-глинистый | 1—5 | 0,05—1,2 | 0,35—2,9 | 0,25—11,23 | 0,003—283 | Вятско-Камское, Ибресинское, Вурнарское |
| | Песчано-глинистый | 1—6 | 0,1—2,0 | 0,25—2,45 | 0,65—25,0 | 0,003—179 | Егорьевское, группа месторождений Актюбинской обл., Орловское |
| | Песчаный | 1—2 | 0,1—0,5 | 0,9 | 0,35—6,75 | — | Села Власово, Глебово, Вадинское, Врашкинское и др. |
| | Глинистый | 1—3 | 0,1—0,9 | 0,3—0,95 | 0,3—1,65 | 0,003—2,5 | Чуфаровское, Шурут-Нурусинское, Сухореченское и др. |
| Терригенно-карбонатный | | 1—5 | 0,07—0,8 | 0,5—0,95 | 0,6—15,95 | 0,032—113 | Группа месторождений Днепровско-Донецкого бассейна, Опалихинское, Климовское |
| Карбонатный | | 1 | 0,1—0,5 | — | 0,2—15,0 | 0,08 | Кадыковское, Хохловское и др. |

* Данные на 1976 г.

или карбонатными (III тип разреза) породами. По латерали фосфоритовые серии обнаруживают дальние фациальные переходы через кварц-глауконитовые пески к мел-мергельным породам (Актюбинская группа месторождений, Днепровско-Донецкий бассейн) или к известковистым глинам и битуминозным сланцам Волжский бассейн).

I тип разреза — терригенный — развит преимущественно в Волжском и Актюбинском бассейнах. Залежи фосфоритов сосредоточены здесь в зоне перехода сланцево-глинистых пород с прослоями мергелей к безизвестковистым глинам (Вятско-Камское месторождение), известковистых глин к кварцевым пескам (Егорьевское месторождение), кварцевых песков к сильноизвестковым глинам (Актюбинская группа месторождений). Реже фосфоритовая серия залегает между однородными глинистыми или песчаными породами (Вадинское, Глебовское проявления, Чуфаровское месторождение). Это позволяет в терригенном типе выделить сланцево-глинистый, песчано-глинистый, песчаный и глинистый подтипы.

II — терригенно-карбонатный тип, в котором залежи фосфоритов локализуются в переходной зоне терригенных бескарбонатных осадков к карбонатным, доминирует в Днепровско-Донецком бассейне.

III — карбонатный тип разреза встречается локально в пределах Русской платформы в основном в юго-восточной ее части (Кадыковское, Хохловское месторождения и др.).

Максимальные концентрации фосфоритов связаны со сланцево-глинистыми и песчано-глинистыми подтипами терригенного типа, минимальные — с песчаными и глинистыми его подтипами и карбонатным типом (табл. 1).

Постоянными минералами — спутниками фосфатного вещества в разрезах фосфоритоносных отложений являются глауконит, обломочный кварц, кальцит, глинистые минералы (монтмориллонит, гидрослюда) и др. Важнейшее значение для понимания условий формирования конкреционных фосфоритов имеет фосфат-глауконит-кальцитовая минералогическая ассоциация.

**Фосфат кальция** в конкрециях фосфоритов цементирует зерна кварца и глауконита и других минералов. Он присутствует в виде агрегатов скрытокристаллического, микрозернистого и радиально-лучистого строения. Обычно преобладает скрытокристаллический фосфат, в котором микрозернистый слагает участки неправильной формы. Радиально-лучистая модификация, образующая корочки крустификации на зернах кварца и глауконита, стенках пор и трещин, состоит из длиннопризматических и игольчатых кристаллов размером 0,01—0,10 мм, $N_{ср}$ 1,596—1,610.

Изучение фосфоритов под электронным микроскопом методом реплик[1] показало, что фосфат имеет кристаллически-зернистую, блоковую и колломорфную (глобулярную) ультраструктуру (рис. 1). Преобладает первый тип структур, в котором, по Ю. Н. Занину (1975), выделены неоднородно- и смешанно-кристаллические разности, местами переходящие в неотчетливо-кристаллическую (см. рис. 1, *а*, *б*). Лишь на отдельных участках зерна фосфата четко окристаллизованы с характерными для апатита шестигранными кристаллами размером около 1 мк (см. рис. 1, *в*). Глобулярная ультраструктура (см. рис. 1, *г*, *д*), представленная гроздьевидными колломорфными выделениями, сохраняется в виде реликтов среди кристаллической. В ряде случаев можно наблюдать признаки преобразования глобулярной структуры в кристаллически-зернистую, что свидетельствует о первично-коллоидальной форме накопления фосфата кальция.

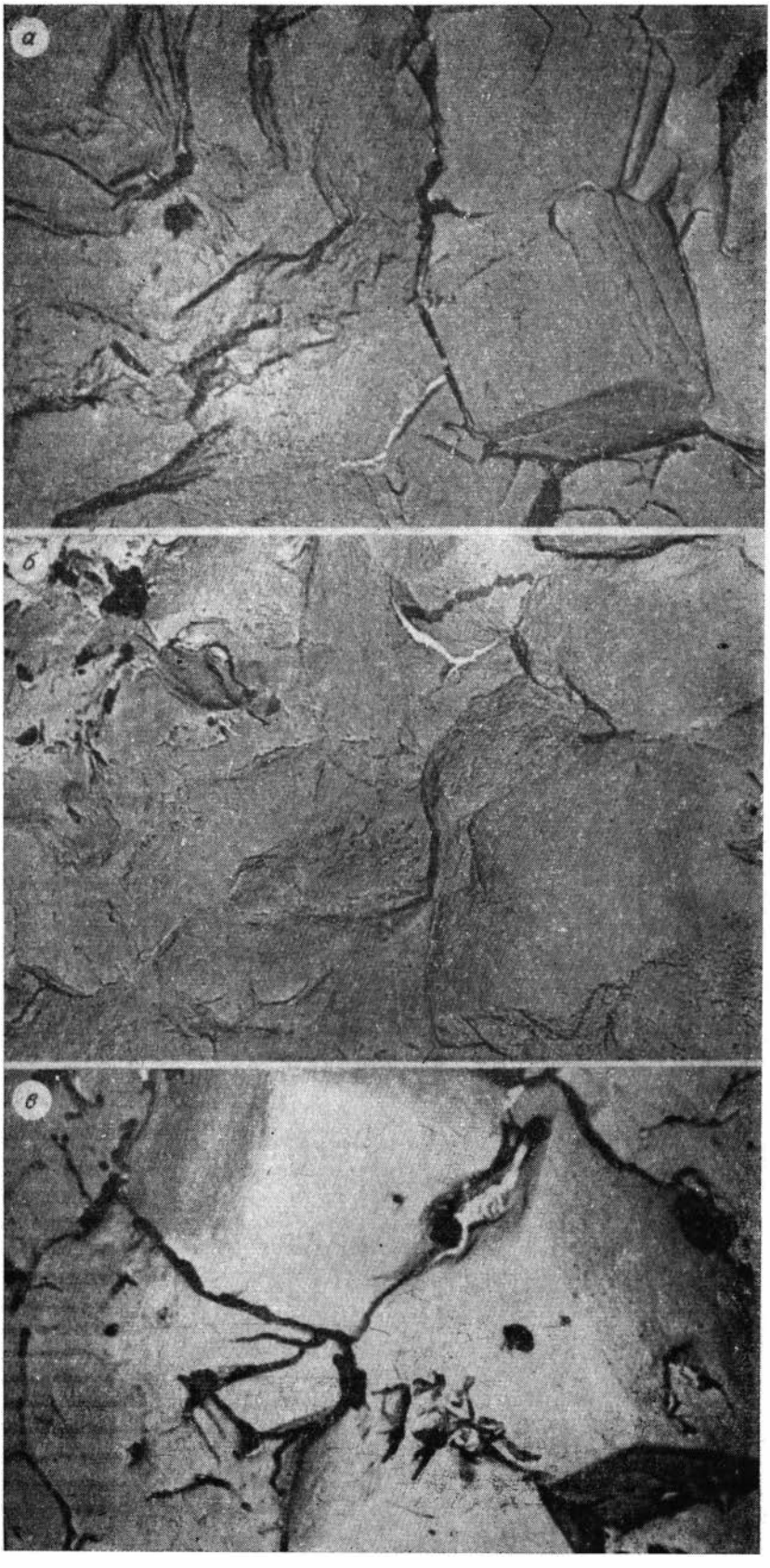
Результаты рентгеноструктурного и химического анализов (табл. 2), а также расчет многомерных коэффициентов корреляции $P_2O_5$ с основными компонентами фосфоритов показали следующее. Параметры элементарной ячейки фосфата равны: $a_0$=9,29—9,32 Å, $c_0$=6,88—6,89 Å; величины отношений $CO_2$: $P_2O$=0,09—0,22; F: $P_2O_5$=0,09—012; коэффициенты корреляции $P_2O_5$ с $CO_2$, CaO равны соответственно +0,3; +0,2; +0,45.

В ИК-спектрах поглощения фосфоритов (рис. 2) фиксируются пики поглощения при 970, 1040, 1100, 605, 572, 568 $см^{-1}$, обусловленные валентными и деформационными колебаниями аниона $PO_4^{-3}$, а также полосы абсорбции при 1420, 1450 $см^{-1}$, обязанные дважды вырожденному асимметричному валентному колебанию аниона $CO_3^{2-}$.

Эти физико-химические характеристики отвечают фторкарбонатапатиту, в котором часть фосфора замещена углеродом (Бушинский, 1956; Кавицкая, 1962; Кнубовец, 1976; и др.).

Ранее было показано, что конкреционные фосфориты Русской платформы по сравнению с другими генетическими типами характеризуются наиболее высоким содержанием карбонат-иона в структуре фосфата и соответственно этому низкой степенью кристаллического совершенства, оцененных по величинам параметров ИК-спектров *A* и *M* (Карпова, Варфоломеева, 1975). Детализация тонких структурных особенностей фторкарбонатапатита позволила установить, что скрыто- и яснокристаллический (микрозернистый и радиально-лучистый) фосфат в конкрециях различается между собой по количеству структурно-связанного углерода и соответственно этому по ряду физико-химических констант (табл. 3). Скрытокристаллическая модификация фосфата содержит в

[1] Электронно-микроскопические съемки производились инженером ВНИИГеолнеруд Р. Н. Мансуровым на электронном микроскопе УЭМВ-100К.


а
б
в

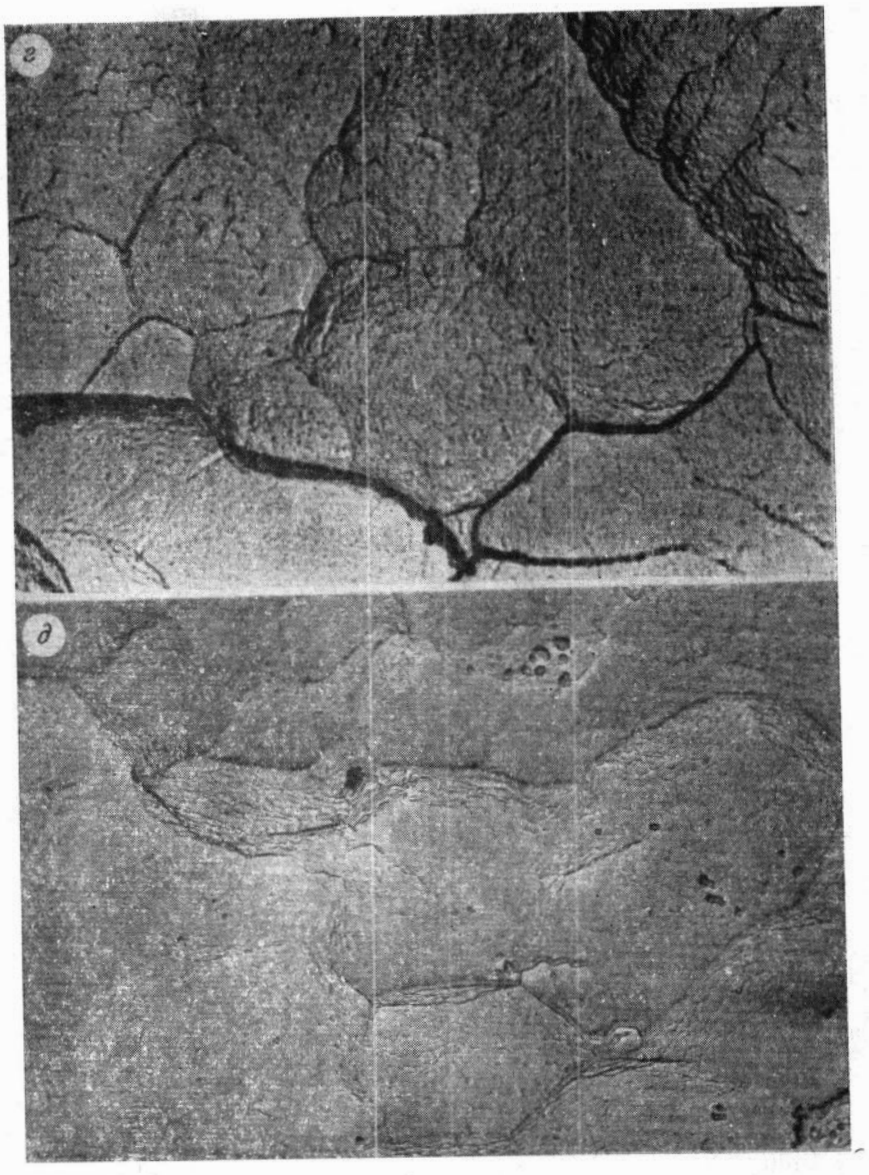


*Рис. 1.* Электронно-микроскопические структуры конкреционных фосфоритов.

*а* — смешанно-кристаллическая ультраструктура, реплика, увел. 16 000. Кашпирское месторождение. *б* — неотчетливо-кристаллическая ультраструктура, переходящая в блоковую неоднородно-кристаллическую, реплика, увел. 16 000, Вятско-Камское месторождение. *в* — отчетливо-кристаллическая ультраструктура, реплика, увел. 10 000, Вятско-Камское месторождение. *г* — глобулярная (колломорфная) ультраструктура, реплика, увел. 30 000, с. Куницыно. *д* — раскристаллизация фосфатных глобулей, увел. 30 000, Городищенское месторождение.

структуре максимальное количество карбонат-иона ($A = 0{,}98—1{,}2$). Ей свойственны также наиболее низкие значения $N_{ср}$ (1,596—1,603), параметра $a_0$ (9,29—9,30 Å), параметра ИК-спектра $M$ (0,08—0,14). В ясно-кристаллическом фосфате содержание $CO_3^{2-}$ понижается ($A = 0{,}76—0{,}90$) вместе с повышением значений $N_{ср}$, параметра $a_0$ и параметра ИК-спектра $M$ (табл. 3).

Эти данные склоняют к выводу о том, что по мере раскристаллизации вещества фторкарбонатапатитового состава некоторая часть $C^{4+}$ вытесняется из его структуры с параллельным ее упорядочением.

Таблица 2

**Химический состав основных разновидностей фосфатного вещества конкреций по месторождениям, вес. %**

| Компоненты | Форма выделения | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | скрытокристаллическая | | | микрозернистая | | радиально-лучистая |
| | Куницинское | Вятско-Камское, обр. 1/1 | Ендовищенское | Мал. Сиученское | Вятско-Камское | Чуфаровское |
| Влага при 105° | 0,68 | 0,39 | 2,54 | 0,76 | 0,71 | 0,81 |
| Нераст. ост. | 1,24 | 1,66 | 4,45 | 6,43 | 2,12 | 3,33 |
| $SiO_2$ н. о. | 0,98 | 1,01 | 0,94 | 6,18 | 1,79 | 2,81 |
| $SiO_2$ р. | 1,24 | 1,61 | 3,96 | 1,89 | 2,06 | 1,94 |
| $CO_2$ | 5,95 | 6,23 | 6,48 | 5,15 | 6,81 | 3,43 |
| $Al_2O_3$ | 1,81 | 0,68 | 0,10 | 2,59 | 2,11 | 0,99 |
| $TiO_2$ | 0,08 | 0,09 | 0,26 | 0,05 | 0,05 | 0,05 |
| $Fe_2O_3$ | 0,84 | 0,33 | 0,31 | 2,13 | 0,93 | 0,88 |
| FeO | 0,71 | 0,43 | 0,57 | 0,78 | 0,49 | 0,82 |
| CaO | 47,98 | 50,20 | 48,66 | 44,25 | 47,63 | 46,14 |
| MgO | 0,24 | 0,20 | 1,67 | 0,35 | 0,32 | 0,35 |
| $Na_2O$ | 0,89 | 0,73 | 0,62 | 0,62 | 0,76 | 0,80 |
| $K_2O$ | 0,24 | 0,24 | 0,13 | 0,83 | 0,29 | 0,36 |
| $SO_3$ (сульфат) | 0,65 | 1,52 | 1,11 | 1,52 | 1,28 | 0,52 |
| $SO_3$ (сульфид) | — | — | 0,13 | — | — | — |
| $P_2O_5$ | 30,60 | 29,48 | 31,81 | 28,19 | 30,40 | 31,76 |
| MnO | 0,05 | 0,01 | 0,01 | 0,09 | 0,08 | 0,12 |
| F | 3,25 | 3,55 | 3,28 | 2,79 | 2,51 | 3,40 |
| П. п. п. | 10,60 | 10,41 | 7,89 | 9,56 | 11,07 | 9,05 |
| Сумма . . . . . | 99,47 | 99,39 | 100,07 | 99,41 | 99,43 | 99,37 |
| $F : P_2O_5$ | 0,10 | 0,12 | 0,10 | 0,09 | 0,09 | 0,10 |
| $CO_2 : P_2O_5$ | 0,18 | 0,21 | 0,22 | 0,11 | 0,18 | 0,09 |
| $CaO : P_2O_5$ | 1,57 | 1,76 | 1,57 | 1,57 | 1,53 | 1,45 |

ИК-спектроскопическими исследованиями установлено также присутствие в структуре фосфатного вещества некоторого количества гидроксильных анионов (полосы поглощения при 670, 3640, 3580, 3540, 3640, 3660 $см^{-1}$). Пики поглощения при 3580 и 3540 $см^{-1}$, нечетко выраженные на крыле широкой полосы поглощения валентных колебаний молекул воды при 3440 $см^{-1}$, обязаны валентным колебаниям группировок OH...F и OH...O.

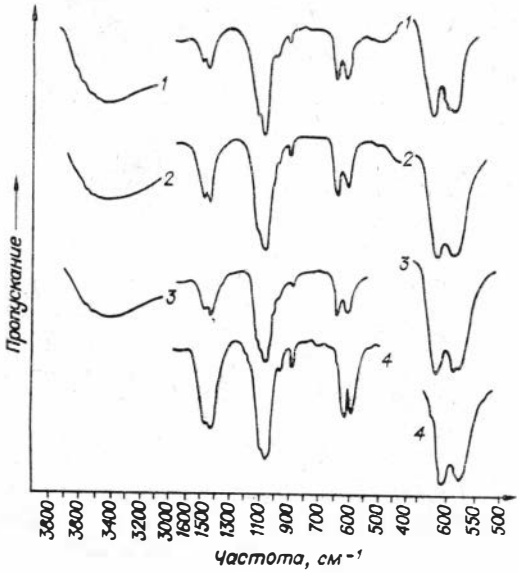



*Рис. 2.* ИК-спектры поглощения основных разновидностей фосфатного вещества конкреционных фосфоритов.

*1* — фосфат радиально-лучистый (Чуфаровское месторождение); *2*, *4* — фосфат скрытокристаллический (*2* — Вятско-Камское месторождение, *4* — с. Куницыно); *3* — фосфат микрозернистый (Мал. Сиученское месторождение).

**Глауконит** присутствует в фосфоритоносных отложениях в трех формах: зернистой, пластинчато-спайной и пигментной. Преобладает зернистый глауконит с размером зерен 0,05—0,75 мм, окрашенный в зеленый цвет различных оттенков и интенсивности. При этом наиболее мелкие зерна (менее 0,25 мм) окрашены

чаще всего в желтовато-зеленый цвет, а крупные (0,25—0,5 мм и более) — в темно-зеленый. Установлено, что наиболее высокие значения показателя преломления (1,610—1,617) характерны для темно-зеленых свежих неизмененных зерен, низкие (1,573—1,589) — для светло-желтовато-зеленых.

По данным химического анализа (табл. 4), глауконит соответствует алюмоферрисиликату калия с преобладанием окисного железа над закисным. Отношение $Fe_2O_3 : Al_2O_3$ колеблется от 1,6 до 0,9, что позволяет считать изучаемый глауконит близким к I и II типам, по Л. И. Горбуновой (1950). Содержание $K_2O$ колеблется от 3,11 до 6,67%, что, согласно некоторым данным (Burst, 1958), свидетельствует о наличии в глауконите посторонней фазы, скорее всего монтмориллонита.

Рентгеноструктурными исследованиями глауконит в зернах определяется как минерал гидрослюдистого состава полиморфной модификации $1M$—$1Md$, содержащий переменное количество разбухающих монтмориллонитовых пакетов (от незначительного ~5% до 20—30%). С увеличением количества последних в структуре значение базального отражения 001 повышается от 10,0 до 10,6 Å. Установлено, что глауконит темно-зеленых и травянисто-зеленых зерен имеет величину базального отражения 10,0—10,1 Å и соответственно незначительную примесь смешанослойной фазы (I тип). Светло-зеленые и желтовато-зеленые зерна являются слабо окристаллизованной гидрослюдой политипа $1M$—$Md$ с величиной базального отражения 10,5—10,6 Å и значительной примесью (25—30%) смешанослойной фазы (II тип).

Термические исследования подтверждают гидрослюдистую природу глауконита. На термограммах *DTA* прослеживаются три эндотермических эффекта с максимумами: 120—140, 560—575, 960—970° Сопоставление данных рентгеноструктурного и термического анализов показало, что в глауконитах I типа третий эндотермический эффект развит слабо или отсутствует вообще, в то время как в глауконитах II типа он четко выражен (табл. 5).

Изучение глауконитов методом ИК-спектроскопии позволило выявить некоторые особенности их тонкой структуры.

Таблица 3

**Основные свойства фосфатных минералов из мезозойских фосфоритовых конкреций востока Русской платформы**

| Фосфатный минерал | Форма выделения | Электронно-микроскопическая структура | $CO_2/P_2O_5$ | $F/P_2O_5$ | Параметры элементарной ячейки, Å | | $N_{ср}$ | Точечная группа симметрии фосфатного аниона | Параметры ИК-спектра | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | $a_0$ | $c_0$ | | | $A$ | $M$ |
| Фторкарбонат-апатит | Скрытокристаллическая | Кристаллически-зернистая (блоковая) и глобулярная | 0,18—0,22 | 0,10—0,12 | 9,29—9,30 | 6,87 | 1,596—1,603 | $C_{2v}$ | 0,98—1,20 | 0,08—0,14 |
| | Радиально-лучистая, микрозернистая | Кристаллическая (удлиненно-призматическая | 0,09—0,18 | 0,09—0,10 | 9,31—9,32 | 6,87 | 1,606—1,610 | $C_{2v}$ | 0,76—0,90 | 0,18—0,26 |

Таблица 4

**Химический состав зерен глауконита, вес. %**

| № п/п | Месторождение (цвет зерен глауконита) | Влага | Нераст. ост. | $SiO_2$ н.о. | $SiO_2$ р | $Al_2O_3$ | $TiO_2$ | $Fe_2O_3$ | FeO | CaO | MgO | $Na_2O$ | $K_2O$ | $P_2O_5$ | $SO_3$ (сульфат) | $SO_3$ (сульфид) | MnO | F | П. п. п. | Сумма | $\frac{Fe_2O_3}{Al_2O_3}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Вятско-Камское, (серо-зеленый) | 4,31 | 56,16 | 52,76 | 0,77 | 13,86 | 0,14 | 14,11 | 1,42 | 1,51 | 2,49 | 0,28 | 5,69 | 0,52 | 0,06 | 0,07 | — | 0,11 | 6,10 | 99,87 | 1,01 |
| 2 | Вятско-Камское-(серо-зеленый) | 1,93 | 49,76 | 47,42 | 1,17 | 11,59 | 0,18 | 14,97 | 2,14 | 5,39 | 2,21 | 0,09 | 5,30 | 3,13 | 0,22 | 0,09 | 0,14 | 0,30 | 5,64 | 99,32 | 1,11 |
| 3 | Вятско-Камское (травяно-зеленый) | 1,83 | 46,85 | 45,84 | 0,60 | 11 31 | 0,18 | 14,19 | 2,48 | 5,53 | 2,42 | 0,15 | 6,50 | 4,25 | 0,07 | 0,52 | 0,03 | 0,25 | 5,59 | 99,80 | 1,25 |
| 4 | Вятско-Камское (желто-зеленый) | 1,94 | 49,01 | 47,94 | 1,32 | 12,03 | 0,17 | 14,92 | 2,23 | 5,41 | 2,29 | 0,12 | 4,10 | 3,35 | 0,01 | 0,18 | 0,03 | 0,31 | 5,44 | 99,74 | 1,23 |
| 5 | Вятско-Камское (светло-зеленый) | 2,19 | 57,90 | 52,60 | 0,97 | 11,97 | 0,55 | 11,41 | 2,41 | 2,89 | 2,79 | 0,35 | 6,00 | 1,65 | 0,04 | 0,48 | 0,05 | 0,29 | 5,46 | 99,88 | 0,9 |
| 6 | Вятско-Камское (травяно-зеленый) | 2,42 | 56,08 | 50,93 | 0,50 | 12,63 | 0,19 | 15,99 | 2,06 | 0,88 | 2,59 | 0,55 | 6,60 | 0,68 | 0,01 | 0,20 | 0,07 | 0,17 | 5,89 | 99,86 | 1,26 |
| 7 | Сюндюковское (серо-зеленый) | 4,35 | 48,27 | 45,74 | 0,70 | 12,89 | 0,05 | 15,10 | 2,60 | 0,41 | 2,16 | 0,43 | 6,67 | 0,70 | 0,01 | 0,17 | 0,04 | 0,20 | 5,96 | 99,75 | 1,17 |
| 8 | Дорковское (темно-зеленый) | 3,90 | 52,40 | 50,40 | 0,60 | 12,15 | 0,01 | 20,00 | 2,32 | 3,26 | 1,42 | 0,42 | 6,17 | 0,42 | 0,04 | 0,08 | 0,01 | 0,08 | — | 99,40 | 1,60 |
| 9 | Сюндюковское (светло-зеленый) | 3,75 | 54,27 | 51,00 | 0,90 | 11,80 | 0,17 | 17,40 | 2,32 | 1,27 | 2,94 | 0,17 | 6,48 | 0,75 | 0,01 | 0,20 | 0,04 | 0,11 | — | 99,77 | 1,40 |
| 10 | Ендовищенское (светло-зеленый) | 4,72 | 56,11 | 52,50 | 1,20 | 12,00 | 0,11 | 11,97 | 1,80 | 2,14 | 3,48 | 0,11 | 3,11 | 2,14 | 0, 20 | 0,14 | 0,02 | 0,17 | — | 99,60 | 0,90 |

Примечание. Обр. 4,5 взяты из фосфорита, остальные — из песка.

Таблица 5

**Основные физико-химические характеристики минералов из группы глауконита**

| Тип глауконита по характеру нахождения в осадках | Цвет | $N_{ср.}$ | Характерные отношения $\frac{Fe_2O_3}{Al_2O_3}$ | Базальное отражение 001 Å | Эндотермические пики, t° | ИК-поглощение, $см^{-1}$ | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | Si—O—Al-колебаний | | Al—OH-колебаний | O—H-колебаний |
| | | | | | | деформац. $\nu_5$ | валентных $\nu_3$ | валентных $\nu_1$ | валентных |
| Аутигенный | Темно-зеленый Травянисто-зеленый | 1,605—1,617 | 1,6—1,40 | 10,9—10,1 | 120<br>575<br>960 (очень слабый) | 510<br>470<br>440 | 1050 | Нет | 3560 |
| Переотложенный | Серо-зеленый Светло-желтовато-зеленый | 1,573—1,601 | 1,23—1,01 | 10,5—10,6 | 140<br>560<br>960 (отчетл.) | 510<br>470<br>440 | 1030 | 920 (сл.) | 3560<br>3625 |

По ИК-спектрам поглощения глауконитовые зерна делятся на две подгруппы (рис. 3). К первой относятся зерна, имеющие ИК-спектры, близкие к эталонным для глауконита (Moenke, 1966; Николаева и др.., 1971; Stubičan, Roy, 1961). В этих спектрах проявляются три полосы деформационных $\nu_4$(440, 470, 510 $см^{-1}$) и валентных $\nu_3$(1040—1050 $см^{-1}$) колебаний Si—O и Si—O—Al. В области валентных колебаний OH-групп четко размещена полоса 3560 $см^{-1}$. Первая подгруппа соответствует I типу глауконитовых зерен, выделенных по данным рентгеноструктурного и термического анализов. Это темно- и травянисто-зеленые зерна, не имеющие следов каких-либо изменений как по внешним признакам, так и по тонким структурным особенностям. Ко второй подгруппе относятся зерна, у которых полоса валентных колебаний Si—O и Si—O—Al смещается в более коротковолновую область, а полоса 510 $см^{-1}$ до 527 $см^{-1}$, что, согласно некоторым исследованиям (Mahghnani, Hower, 1964), свидетельствует об увеличении количества разбухающих слоев в структуре глауконита. При этом начинает появляться слабая полоса полносимметричного валентного колебания $\nu_1$ Al—OH 920 $см^{-1}$, что объясняется, повидимому, повышением содержания $Al^{3+}$ в октаэдрическом слое. Во вторую подгруппу попадают зерна II типа, отличающиеся обесцвечиванием окраски, трещиноватостью, иногда обохренностью. Таким образом, изменение зерен глауконита вызывает определенные отклонения в тонкой

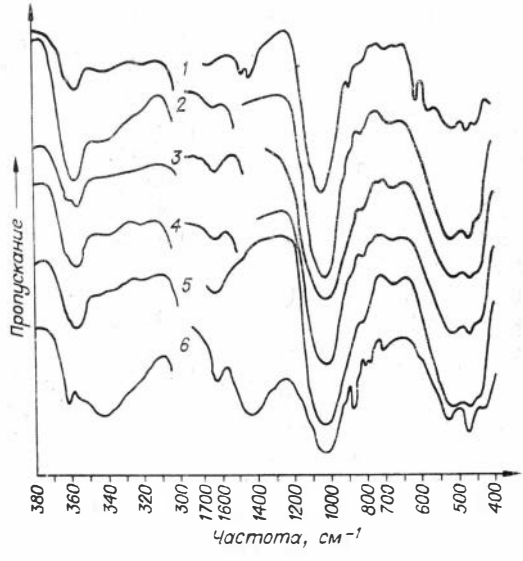



*Рис. 3.* ИК-спектры поглощения минералов группы глауконита.

*1—2* — глауконит I подгруппы; *3—6* — глауконит II подгруппы;
Месторождения: *1* — Вятско-Камское, $K_1v$; *2* — Дорковское, $J_3v$; *3* — Вятско-Камское, $K_1v$; *4* — Сюндюковское, $J_3v$; *6* — Ендовищенское, $K_2st$; *6* — Вятско-Камское, $J_3v$.

структуре от эталонной для глауконита, что отражает процесс его монтмориллонитизации. Известно, что аутигенные силикаты, попадая в другие условия, чем среда их образования, деградируют. Деградация глауконита, по представлению многих исследователей, выражается в появлении в его структуре разбухающих монтмориллонитовых пакетов.

Полученные данные склоняют нас к выводу о формировании глауконитовых зерен как непосредственно в зоне фосфоритообразования (I тип), так и вне ее (II тип). Зерна, состоящие из глауконита I типа, могут считаться аутигенными, сформировавшимися в наиболее ранний этап накопления фосфоритоносного осадка. Сложные взаимоотношения фосфора и глауконита свидетельствуют о выделении последнего в несколько стадий. В основной своей массе он обособлялся из гелевой среды несколько ранее или почти одновременно с фосфатом. Зерна глауконита II типа образовались вне зоны фосфатонакопления.

**Кальцит** наряду с фосфатом и глауконитом является одним из наиболее распространенных минералов фосфоритов и вмещающих их пород. Максимального количества он достигает в фосфоритах, заключенных в карбонатных и терригенно-карбонатных осадках. Кальцит имеет био- и хемогенную природу. Биогенным кальцитом сложены створки раковин фораминифер, брахиопод и другой фауны. Хемогенный кальцит наблюдается в нескольких формах: а) в виде тонкодисперсной примеси к фосфатному веществу; б) агрегатных мелко-тонкозернистых скоплений, хорошо различимых под микроскопом; в) вторичных выделений по порам, трещинам, остаткам фауны.

Фторкарбонатапатит, глауконит и кальцит имеют сложный характер взаимоотношений, что особенно четко проявляется при рассмотрении закономерностей их распределения в основных типах и подтипах фосфоритоносных разрезов.

Содержание фосфатного вещества в фосфоритах и фосфоритовых рудах колеблется от 15—20 до 95—99%. Наиболее высокие его значения (среднее 65—70%)[1] характерны для фосфоритов сланцево-глинистого и песчано-глинистого подтипов терригенного типа, развитых в пределах Волжского бассейна (Вятско-Камское и Егорьевское месторождения), наименьшие (от 15 до 85%, среднее 50%) — для фосфоритов песчаного подтипа терригенного и терригенно-карбонатного типов (месторождения Днепровско-Донецкого бассейна).

Содержание глауконита в фосфоритах и вмещающих породах колеблется от 5—7 до 60—65%. Обычно оно резко возрастает в породах фосфоритовых серий по сравнению с вмещающими толщами. Максимальные количества глауконитового материала характерны для разрезов сланцево-глинистого и песчано-глинистого подтипов терригенного типа (среднее в руде 28—33%), развитых в пределах Волжского бассейна, минимальные — для терригенно-карбонатного (среднее 4—15%) и карбонатного (среднее до 11%) типов.

Кальцит в том или ином количестве (от 2—3 до 98%) присутствует в большинстве фосфоритоносных разрезов. В разрезах Вятско-Камского и Егорьевского месторождений содержание карбоната кальция вверх по разрезу уменьшается, постепенно сходя на нет. Так, например, в подстилающих фосфоритовую серию породах Вятско-Камского месторождения количество кальцита колеблется от 10 до 98%, в песках и алевритах фосфоритовой серии — от 3—5 до 5—10%, а перекрывающие глины готерив-баррема уже бескарбонатны (рис. 4). Для фосфоритоносных разрезов Актюбинского и Днепровско-Донецкого бассейнов наблюдается обратная закономерность. В целом наиболее высокие содержания кальцита (среднее до 75%) отмечаются в породах фосфоритовых серий карбонатного и терригенно-карбонатного типов. Полным от-

[1] Даны по А. И. Смирнову, 1974.

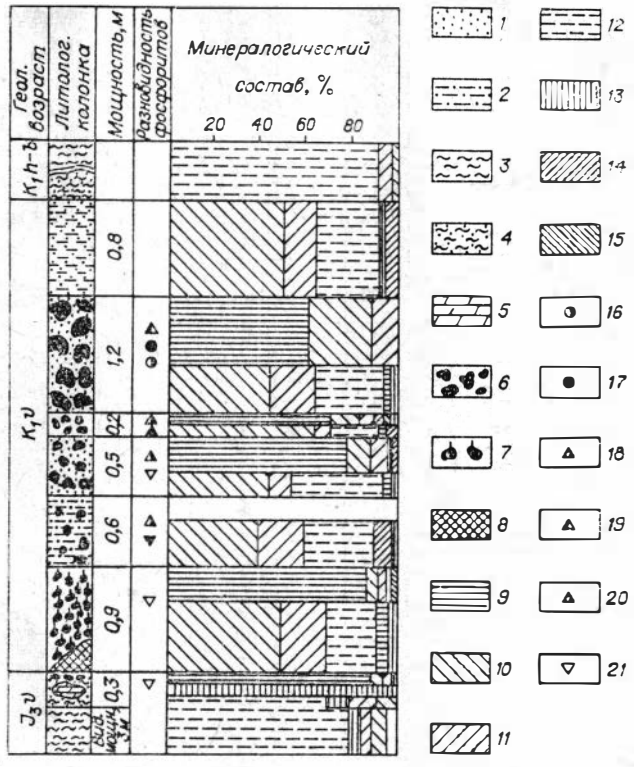



*Рис. 4.* Распределение основных минеральных компонентов в разрезе Вятско-Камского месторождения.

*1* — песок; *2* — алевролит; *3* — глина; *4* — глина песчаная; *5* — мергель; *6* — конкреции фосфоритов; *7* — фосфатизированная фауна; *8* — плита фосфоритовая; *9* — фосфат; *10* — глауконит; *11* — кварц; *12* — глинистый материал; *13* — кальцит; *14* — сидерит; *15* — пирит; *16—17* — конкреции низкофосфатные: *16* — кварц-глауконитовые, *17* — глауконитовые; *18—20* — конкреции среднефосфатные: *18* — кварц-глауконитовые, *19* — глауконит-кварцевые, *20* — глауконитовые; *21* — конкреции высокофосфатные.

сутствием кальцита характеризуются только некоторые очень мелкие месторождения песчаного и глинистого подтипов терригенного типа. В породах фосфоритовых серий крупных и средних месторождений, таких как Вятско-Камское, Егорьевское, Актюбинское, количество кальцита колеблется от 3—5 до 10%, редко 15% (Степанова, 1973; Сагунов, Ткачев, 1975). Таким образом, наиболее крупные залежи конкреционных фосфоритов сосредоточены в разрезах с высоким (или относительно высоким) содержанием для каждого бассейна глауконита и небольшим (до 15%), но обязательным — кальцита. При этом высококарбонатные, равно как и бескарбонатные терригенные, хотя и с высоким содержанием глауконита породы одинаково неблагоприятны для нахождения фосфоритов.

Таким образом, приведенные данные свидетельствуют, что начало формирования конкреционных фосфоритов в процессе седиментации происходило в условиях ненасыщенных или близких к насыщению карбонатами вод (Михайлов, 1973). При повышении pH и переходе в состояние насыщения карбонатами, когда функцию определяющих pH компонентов играют уже карбонаты, происходит замена определяющих pH систем с фосфатной на карбонатную. Это приводит к сбрасыванию большей части фосфора в осадок. Данный процесс находит отражение в фосфоритоносных разрезах в виде увеличения карбонатности пород вверх по разрезу (месторождения Днепровско-Донецкого и

Актюбинского бассейнов). При поступлении слабокислых, богатых железом вод в бассейны со слабонасыщенными карбонатами водами значения pH уменьшались, что также сопровождалось сбрасыванием фосфора в осадок. В этом случае характер поведения карбонатов кальция в разрезе становится противоположным (Вятско-Камское и Егорьевское месторождения).

Уменьшение значений pH насыщенных карбонатами вод могло происходить при обмене водородных ионов поглощенного комплекса терригенного материала на $Na^+$ из водного раствора и при глауконитообразовании.

Фосфор извлекался из бассейновых вод не только прямым осаждением или с органическими остатками, но и соосаждался с гидроокислами железа. На стадии раннего диагенеза происходило разложение органического вещества, кристаллизация фосфатсодержащих гидроокислов и разрушение фосфатов железа, в результате чего фосфор высвобождался в иловый раствор, где его концентрация резко возрастала. Фосфор при этом связывался с кальцием, а железо служило материалом для образования глауконита. Величины отношения $Fe_2O_3:Al_2O_3$ более 1,4 для аутигенного глауконита (сингенетичного фосфатному осадку) и близость его структуры к эталонной свидетельствуют о значительном количестве осаждающихся соединений железа.

Таким образом, процессы карбонато- и глауконитонакопления в целом интенсифицировали процесс фосфатонакопления. Однако взаимосвязи фосфата, глауконита и карбоната в природных бассейнах гораздо сложнее и противоречивее, чем это описано выше. Например, когда в осадках, не содержащих примеси карбоната, отсутствуют факторы, вызывающие повышение pH, глауконитообразование может приостанавливать и тормозить процесс фосфатонакопления. Поэтому полное отсутствие карбонатов в глауконитовом осадке, как и глауконита в карбонатных осадках является одинаково негативным фактором в отношении его фосфатоносности на рассматриваемый тип фосфоритов.

## ЛИТЕРАТУРА


**Бушинский Г. И.** Фосфаты кальция фосфоритов.— В кн.: Вопросы геологии агрономических руд. М., Изд-во АН СССР, 1956, с. 46—64.

**Горбунова Л. И.** Глауконiты юрских и нижнемеловых отложений центральной части Русской платформы.— «Труды ИГН АН СССР. Серия геол.», 1950, № 40, вып. 114.

**Занин Ю. Н.** Вещественный состав фосфатоносных кор выветривания и связанных с ними месторождений фосфатов. Новосибирск, «Наука», 1975. 210 с.

**Кавицкая Ф. А.** О структурных особенностях фосфатного вещества фосфоритов.— «Труды ГИГХС», 1962, вып. 7, с. 280—288.

**Карпова М. И., Варфоломеева Е. К.** Минералогические особенности фосфоритов востока европейской части СССР и Урала.— «Сов. геология», 1975, № 5, с. 87—102.

**Кнубовец Р. Г.** Результаты исследования фосфоритов методом инфракрасной спектроскопии.— В кн.: Литология фосфоритоносных отложений. М., «Наука», 1976, с. 124—136.

**Михайлов А. С.** Процессы физико-химического осаждения фосфатов при образовании фосфоритов.— В кн.: Условия образования геосинклинальных фосфоритов. М., «Наука», 1973, с. 28—37.

**Николаева И. В., Ковалева Л. Г., Сухаренко А. В.** Эволюция химического состава и классификация минералов группы глауконита.— В кн.: Глауконит в современных, нижнепалеозойских и докембрийских отложениях. М., «Наука», 1971, с. 81—111.

**Смирнов А. И.** Вещественный состав фосфоритоносных руд основных промышленных месторождений СССР.— В кн.: Геология месторождений фосфоритов. М., 1974. 84 с. (Тр. ГИГХС, вып. 26).

**Степанова Т. И.** Вещественный состав и распределение минералов в породах Егорьевского месторождения.— В кн.: Металлогения осадочных и осадочно-метаморфических пород. М., «Наука», 1973, с. 118—145.

**Сагунов В. Г., Ткачев В. Р.** Фосфоритоносные отложения Западного Казахстана. Алма-Ата, «Наука», 1975. 144 с.

**Burst J. E.,** Mineral heterogeneti in "glaukonite" pellets.— "Amer. Miner.", 1958, с. 43, N 5—6, p. 481—497.

**Mahghnani M., Hower J.** Glauconites: cation exchange capacities and infrared spectra.— "Amer. Mineral.", 1964, v. 49, p. 586—589.

**Moenke H.** Mineralspectren. Akademie — verlag. Berlin, 1966.

**Stubican V., Roy R.** Isomorphous substitution and infrared spectra of the layer lattice silicates.— "Amer. Miner.", 1961, v. 46, N 1—2.

# СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПЛАСТОВЫХ[1] ФОСФОРИТОВ ЗАРУБЕЖНЫХ ФОСФОРИТОНОСНЫХ БАССЕЙНОВ

*А. В. ИЛЬИН, Р. И. ВОЛКОВ, Г. И. РАТНИКОВА*

*НИЛЗарубежгеология, Москва*

В статье рассматриваются фосфориты Хубсугульского бассейна в Монголии, Скалистых гор США, бассейна Джорджина в Австралии и недавно открытого бассейна в пределах позднедокембрийского — раннепалеозойского грабена Бенуа в Западной Африке (Нигер, Нигерия, Бенин). Все они родственны в тектоническом отношении, так как принадлежат периферическим частям древних океанов, точнее, шельфовым морям, занимавшим окраины континентов. Продемонстрируем это на примере упомянутых бассейнов.

Хубсугульский фосфоритоносный бассейн лежит на окраине Сибирского континента, в пределах погруженной его части, на которой происходило накопление карбонатных толщ. В глубине континента таких толщ нет. Это — шельфовая зона древнего континента, которую можно видеть на литолого-фациальном профиле. На другом фланге этого профиля — океаническая область (рис. 1.). Следует обратить внимание на то, что фосфориты встречаются в двух участках профиля — в прибрежной зоне и вдали от берега, на склонах поднятий.

Аналогичное положение занимает бассейн Джорджина в Австралии, располагающийся на шельфе древнего континента, свободно сообщавшегося с океаном, или Тасмановой геосинклиналью (рис. 2).

Бассейн Скалистых гор лежит в основном в пределах шельфа Вайоминга, к востоку от него находится Мидконтинент (по терминологии американских геологов), к западу — океаническая область Западных Кордильер, где те же пермские породы представлены вулканитами и зеленосланцевыми толщами.

Таким образом, все названные бассейны развивались на континентальном основании, на континентальной коре, поэтому фосфориты, которые в них формировались, нельзя называть «геосинклинальными». С другой стороны, это и не платформенные желваковые фосфориты, которые ассоциируют с внутриплатформенными эпиконтинентальными бассейнами. В подобной ситуации представляется удобным использовать известный термин «пластовые» фосфориты.

На литолого-палеогеографических схемах видно, что прибрежные фации карбонатных толщ сложены доломитами, т. е. доломиты отлагались на прибрежной части шельфа, а известняки — на удалении от берега. Фосфориты приурочены к доломитовым фациям, что лишний раз говорит о том, что фосфатонакопление имело место недалеко от берега. На удалении от берега фосфатонакопление происходило на участке поднятий фундамента. Фосфориты прибрежной зоны и более удаленных (мористых) участков шельфа оказываются отличными во многих отношениях, в том числе и петрографическом.

---

[1] В других статьях настоящего сборника фосфориты, именуемые в данной статье «пластовыми», рассматриваются в качестве «микрозернистых».— *Прим. ред.*

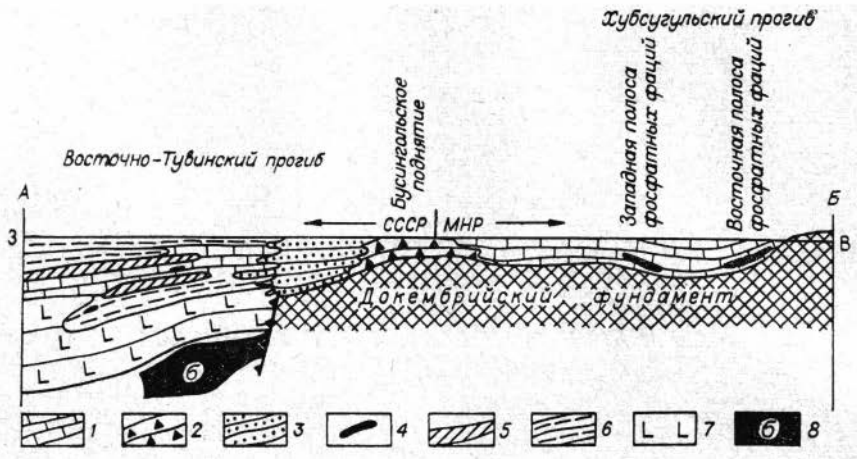



*Рис. 1.* Литолого-фациальный профиль отложений конца докембрия — кембрия по параллели 50° с. ш. (юго-западная окраина Сибирского континента).

*1* — известняки и доломиты шельфа; *2* — красноцветные песчаники; *3* — песчаники, алевролиты; *4* — фосфориты; *5* — кремни; *6* — глинистые сланцы; *7* — вулканиты; *8* — гипербазиты.

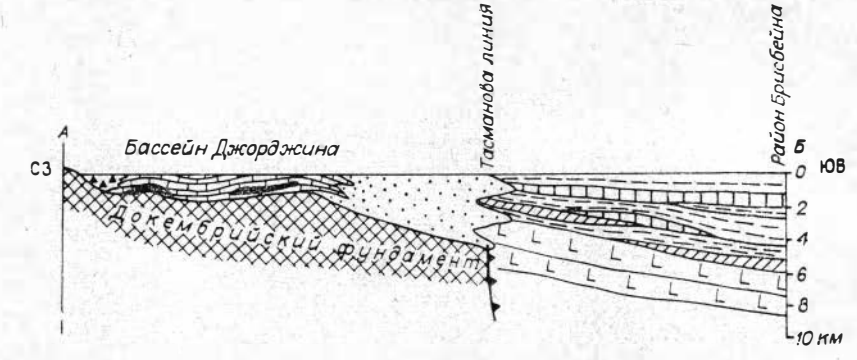



*Рис. 2.* Литолого-фациальный профиль отложений кембрия — ордовика (восточная окраина Австралийского континента), усл. обозначения см. к рис. 1.

Рассмотрим фосфатную серию в вертикальном разрезе. В Хубсугульском бассейне разрез ее выглядит так (рис. 3):

а) в основании серии залегают конгломераты с галькой из подстилающих карбонатных пород, в частности оолитовых доломитов;

б) подфосфатная пачка представлена буроватыми глинистыми доломитами, мергелями, глинисто-карбонатными сланцами и карбонатными алевролитами;

в) на них залегает нижняя, или основная, фосфоритоносная пачка, сложенная мощными пластами хемогенных фосфоритов, преимущественно микрофоритов, чередующихся с горизонтами доломитов. В верхней половине появляются черные тонкоплитчатые известняки, венчается нижняя фосфоритоносная пачка горизонтом кремней.

Выше разрез повторяется примерно в обратной последовательности и в кровле фосфатной серии появляется горизонт красноватых и бурых кремней, имеющих брекчиевую и конгломератовую текстуру. К ним и приурочена верхняя фосфоритоносная пачка, сложенная песчаниковыми и гравелитовыми фосфоритами. Фосфатные, кремнистые и карбонатные компоненты этих пород явно терригенного происхождения.

Нижняя половина разреза фосфатной серии составляет типичную трансгрессивную последовательность. Максимуму трансгрессии отвеча-

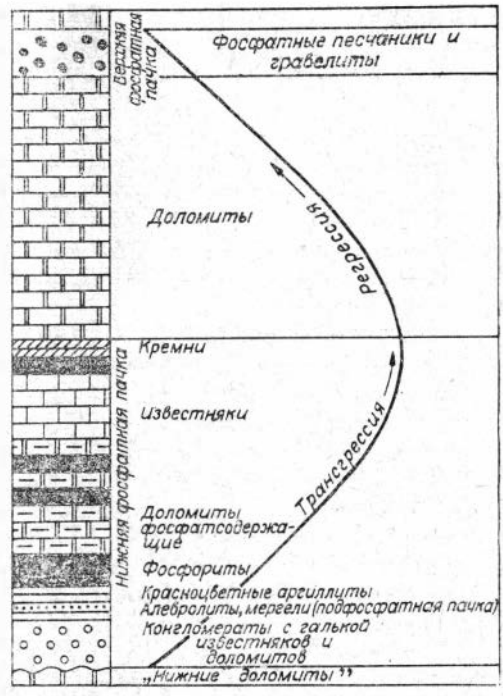



*Рис. 3.* Схема строения фосфатной серии в вертикальном разрезе (кан. 21, Хубсугульское месторождение, МНР).

ют известняки (в более мелководной части шельфа — доломиты) и кремни.

Лежащие выше слои составляют регрессивную часть серии, так что максимуму регрессии отвечают брекчиевидные и конгломератовые кремни и приуроченная к ним верхняя фосфоритоносная пачка. Она формировалась, очевидно, в то время, когда нижняя пачка уже размывалась в прибрежных субаэральных или аквальных условиях.

Таким образом, мы наблюдаем полный специфический цикл осадконакопления, включающий трансгрессивную и регрессивную фазы, в результате чего в разрезе фосфатной серии нижняя микросфоритовая пачка может сменяться в верхних горизонтах песчаниковыми фосфоритами. По-видимому, аналогом Хубсугульскому бассейну в этом плане будет служить Западно-Африканский бассейн.

Изучение шлифов фосфоритов названных бассейнов показывает, что фосфат выделяется в виде двух основных морфологических типов. В одном из них он образует зерна, различные по форме, величине и внутреннему строению, в другом встречается в виде однородной, оптически изотропной основной массы, слагающей разнообразные по форме выделения — слойки, линзы и т. д. Первая группа относится к пеллетовым, вторая — к непеллетовым фосфоритам, или «микросфоритам».

Нам уже приходилось детально разбирать в печати вопросы петрографической классификации фосфоритов и, чтобы не повторяться, можно отметить лишь, что термин «микросфориты» был предложен американскими исследователями фосфоритов Флориды — Д. Фризом и С. Риггсом (Freas, Riggss, 1968) для однородных незернистых фосфоритов, по аналогии с микритами — однородными скрытокристаллическими карбонатными породами. Этот термин представляется нам более удачным по сравнению с термином «афанитовые» или «пелитоморфные» фосфориты, так как последние не несут в себе противопоставления зернистым разностям. Пелитоморфным или афанитовым (под микроскопом) фосфатным веществом могут быть сложены как фосфатные зерна, так и незернистые разновидности фосфоритов. «Микросфориты» же противопоставляются зернистым фосфоритам как разности, не имеющие зернистого сложения.

Термин «пеллеты» претерпел определенную эволюцию во времени, и сейчас, вслед за исследователями американских и австралийских древних фосфоритоносных бассейнов, мы принимаем понятие «пеллеты» как более широкое по сравнению с термином «зерна», охватывающее большее число разновидностей, в том числе оолиты и обломки органического происхождения.

Группа микросфоритов объединяет несколько разновидностей, тесно связанных друг с другом и встречающихся совместно. К ним относятся слоистые, линзовидно-слоистые фосфориты и фосфориты с фосфатными выделениями неправильной формы.

Слоистые фосфориты характеризуются переслаиванием тонких (5—10 мм) выдержанных темных фосфатных и светлых карбонатных, реже кремнистых прослоечков. Фосфат прослоечков темно-бурого цвета, скрытокристаллический или пелитоморфный, неравномерно окрашен в черный цвет примесью органического вещества. Часто содержит рассеянную вкрапленность мельчайших глинистых, кремнистых и карбонатных частиц.

Линзовидно-слоистые фосфориты встречаются в тесной связи со слоистыми, часто перемежаясь с ними и с бесфосфатными прослойками. Фосфатное вещество не образует уже протяженных прослоечков, появляются пластинчатые, укороченные линзовидные или угловатые образования. Фосфатное вещество темно-бурое до черного, сильно обогащено органикой, обнаруживает однородную скрытокристаллическую структуру. Местами наблюдается замещение фосфата с периферии карбонатом. Микрозернистый агрегат кварцевых и доломитовых зерен отмечается и в самой фосфатной массе.

Мелкозернистый доломит, корродирующий фосфатные линзы, характеризуется отчетливой перекристаллизацией вблизи фосфатных выделений.

Фосфориты с фосфатными выделениями неправильной формы сложены преимущественно фосфатными образованиями угловатых и извилистых очертаний и имеют самые разнообразные размеры — от 0,5 до 5 мм и более.Фосфатное вещество выделений представлено однородной черной или темно-бурой афанитовой или пелитоморфной массой. С периферии фосфат корродируется доломитом. В центральной части фосфатных выделений часто отмечаются скопления мелких зернышек кварца и доломита. Фосфат насыщен органическим веществом, распределяющимся крайне неравномерно.

Иногда фосфатное вещество микросфорита имеет неясно-зернистое сложение («озерненный» микросфорит). В таких случаях в однородной афанитовой массе фосфата выделяются округлые и овальные образования, напоминающие фосфатные зерна, но имеющие весьма неясные, расплывчатые контуры.

«Зародышевые пеллеты», не имеющие четких границ, Р. Гулбрандсен (Gulbrandsen, 1960) рассматривал как начальную стадию пеллетизации, или «озернения» бесструктурного фосфата в фосфоритах Скалистых гор.

Образцы из основных фосфоритовых месторождений формации Фосфория были любезно предоставлены в наше распоряжение американскими геологами и изучались нами в шлифах под микроскопом.

Описанное явление озернения, происходящее в светлой однородной фосфатной массе, можно было наблюдать и в фосфоритах Фосфории (рис. 4). В следующем шлифе мы видим как бы продолжение этого процесса озернения, когда в стадию диагенеза интерстиции между фосфатными зернами начинают заполняться кремнеземом (или карбонатом) и зерна постепенно раздвигаются в стороны (рис. 5).

Группа пеллетовых фосфоритов объединяет многочисленные разновидности зернистого сложения. К ним относятся овулитовые, мелкозернистые и оолитовые фосфориты. Самая общая, наиболее широко представленная разновидность в этой группе — овулитовые фосфориты, в которых фосфат образует различные по величине (от 0, 1 до 2 мм), преимущественно вытянутой продолговатой или округлой формы овули. Среди большого разнообразия выделено несколько основных типов овулей:

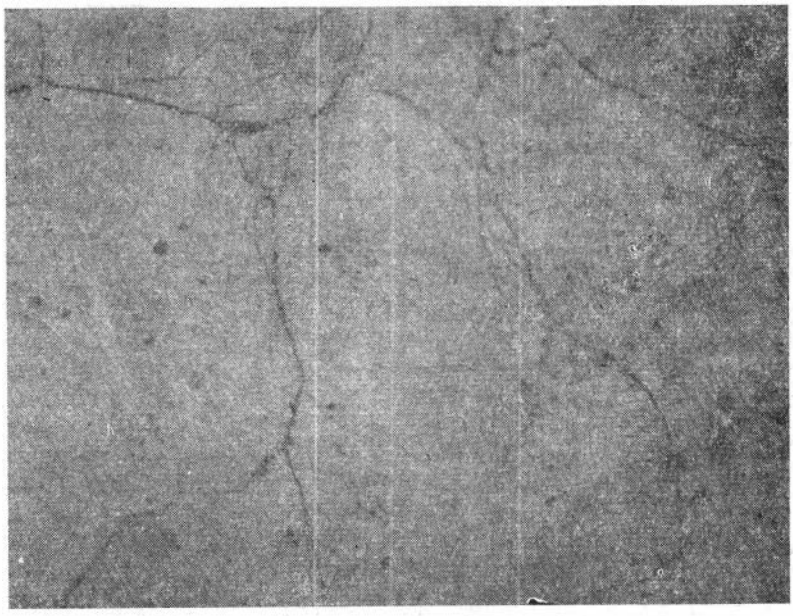


*Рис. 4.* Начальная стадия пеллетизации микросфорита. Формация Фосфория. Зап. Вайоминг, США. Микрофотография шлифа, увел. 45, без анализатора.

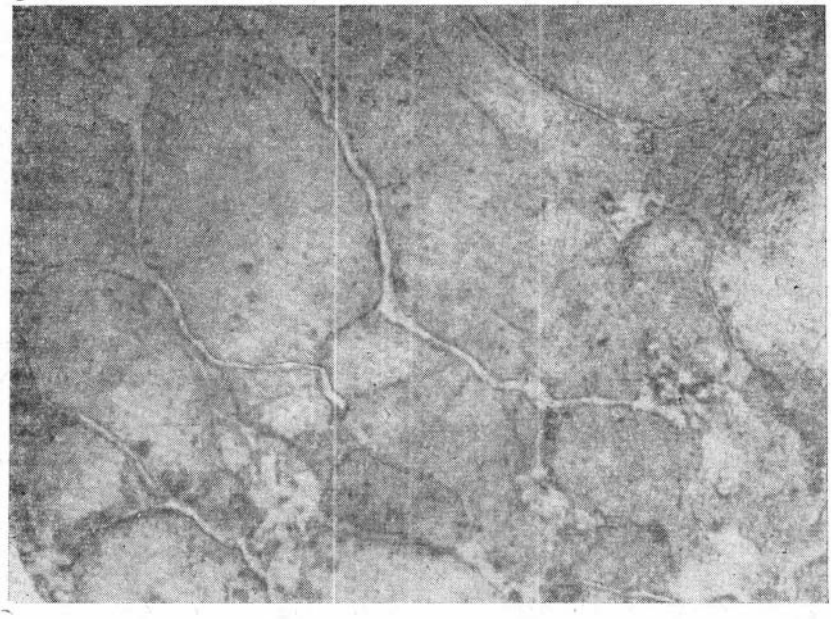


*Рис. 5.* Постепенное расхождение фосфатных пеллет в стадию диагенеза. В интерстициях фосфатных зерен — кремнезем. Месторождение Хот Спрингс, Айдахо, США. Микрофотография шлифа, увел. 45, без анализатора.

1). Простые овули, главным образом удлиненной, овальной формы, светло-бурого цвета, размерами от 0,1 до 0,5 мм, сложенные однородной скрытокристаллической фосфатной массой, не содержащей включений. Часто органическое вещество в них в виде тонкой черной каемки стягивается к периферии овуля, оставляя светло-бурую середину, иног-

да, наоборот, органика собирается в центральной части овуля, при этом осветляется внешняя кайма.

2). Следующая разновидность этого типа — овули, в которых внешняя кайма раскристаллизована, сложена параллельно-волокнистым поляризующим в серых тонах фосфатом. Овули такого типа широко распространены в фосфоритах Фосфории. Это так называемые «encased pellets» — пеллеты в кристаллической оболочке. Встречаются они и в хубсугульских фосфоритах (рис. 6).

3). Сложные овули обычно состоят из двух или нескольких мелких овулей, сцементированных фосфатом, и имеют удлиненно-овальную или округлую форму. Часто их окружает внешняя раскристаллизованная кайма. В центральной части таких овулей обычно содержатся скопления хорошо оформленных кристалликов кварца и карбоната. Скопления кварца и доломита, замещающие фосфат, могут образовывать в сложном овуле отдельные зоны.

В мелкозернистых фосфоритах фосфат представлен преимущественно мелкими (0,1—0,2 мм), однородными по размерам светло- и темно-бурыми зернышками правильной округлой или овальной формы. Зерна фосфата тесно сгружены, сцементированы тонкокристаллическим фосфатом или разнозернистым карбонатом. Сами зерна сложены афанитовым фосфатным веществом и часто имеют тончайшую внешнюю каемочку светлого тонковолокнистого ясно поляризующего фосфата. Центральная часть зерен нередко замещена мелкозернистым кварцем или агрегатом кварца и карбоната.

В тесной ассоциации с мелкими зернами встречаются оолиты, имеющие несколько поляризующих оболочек и ядро, сложенное радиально-лучистым фосфатом или даже несколькими фосфатными сферолитами. Иногда центром оолита служат обломки кварца и доломита.

Такие же оолиты встречаются и в фосфоритах формации Фосфория, однако они присутствуют здесь в виде отдельных редких образований, размерами соответствующих крупным овулям (0,5—1 мм).

К этой же разновидности следует, по-видимому, отнести и фосфатные пеллеты, слагающие песчаниковые фосфориты. Обычно они имеют вытянутую веретенообразную или округлую форму и слагаются светло-бурым фосфатом, изотропным или слабо раскристаллизованным. Примером таких фосфоритов могут служить песчаниковые фосфориты из верхнего горизонта фосфоритоносных отложений в Западной Африке (грабен Бенуа). Фосфатные зерна в породе, имеющие форму просяных зернышек, отчетливо ориентированы в одном направлении, в ассоциации с ними присутствует значительное количество окатанных обломков кварца и фрагментов из мелкозернистых фосфоритов. Характерно отсутствие глинистых частиц и заметное обеднение фосфата органическим веществом (рис. 7).

Для изучения микроструктуры фосфатного вещества в выделенных разновидностях фосфоритов нами проводились электронно-микроскопические исследования. Помимо хубсугульских фосфоритов изучались каратауские, в частности, очень характерные для Каратау оолитовые фосфориты. Для сравнения использовался литературный материал по австралийским фосфоритам, где проводились аналогичные исследования.

Образцы основных разновидностей фосфоритов изучались в просвечивающем электронном микроскопе ЭВМ-100Л при увеличениях от 10 000 до 30 000 с помощью одноступенчатых платино-угольных реплик.

В результате было установлено, что прослои микрофорита в репликах выявляют микрокристаллическую структуру. Кристаллиты апатита размерами 0,6—1 мк характеризуются гексагональными поперечными и призматическими продольными сечениями.

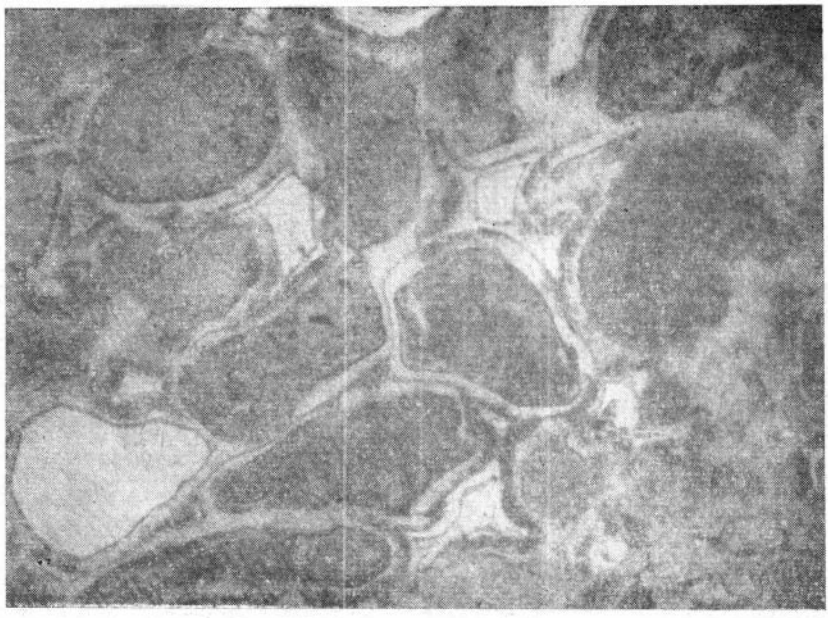


*Рис. 6.* Фосфатные овули в раскристаллизованной оболочке. Хубсугульское месторождение, МНР. Микрофотография шлифа, увел. 45, без анализатора.

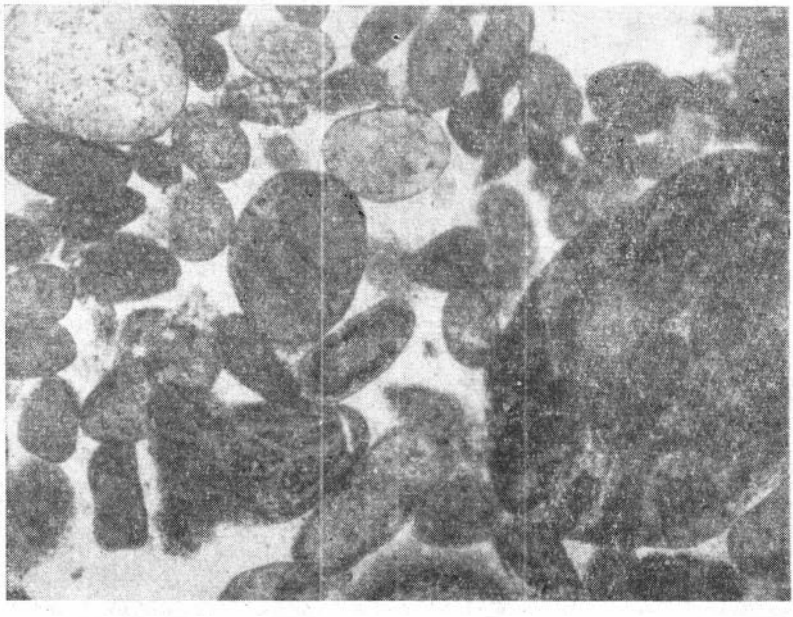


*Рис. 7.* Песчаниковые фосфориты. Грабен Бенуа, Нигер. Микрофотография шлифа, увел. 45, без анализатора.

Типична равномерная однородная раскристаллизованность фосфатного вещества. Распределение кристаллитов в отдельных участках фосфатных прослоев может быть случайным, беспорядочным; в других случаях намечается определенная направленность кристаллитов от центра в разные стороны с элементами радиально-лучистой ориентировки.

В реплике фосфорита, сложенного фосфатными выделениями неправильной формы, отчетливо видна полнокристаллическая микро-

структура фосфатного вещества, напоминающая строение слоистого микрофорита. В беспорядочно ориентированной массе тонких идеально-призматических кристаллитов апатита размерами 0,6—1 мк отмечаются скопления кремнезема блоковой или новакулитовой микроструктуры, по классификации И. В. Хворовой (Хворова, Дмитрик, 1972). Отсюда следует, что выделения фосфата неправильной формы родственны фосфатным линзочкам и прослоям, хотя макроскопически в образцах неотличимы от зерен, и все они принадлежат генетически единой группе микрофоритов (первые образуются в процессе дезинтеграции и карбонатизации вторых).

При просмотре реплик образцов, относимых к группе пеллетовых фосфоритов,— овулей и мелких зерен, отмечается тенденция к образованию пучковидных, занозистых, пламеневидных или радиально-лучистых агрегатов с увеличением размеров слагающих их фосфатных частиц от центра к периферии агрегатов. При этом однозначно выявляется, что степень кристалличности таких фосфатных образований значительно ниже, чем у микрофоритов. Мельчайшие фосфатные образования, слагающие пучки, не имеют явных кристаллографических очертаний, а структура фосфатного вещества в целом в зернах скорее напоминает субколломорфную, чем полнокристаллическую.

Пеллеты сложены многочисленными, тесно прилегающими друг к другу пучками или радиально-лучистыми скоплениями слабо раскристаллизованного фосфатного вещества, иногда содержащими в ядрах и интерстициях скопления кремнезема блоковой микроструктуры.

По-видимому, эту тенденцию к образованию пучкообразных или сферолитовых сгущений можно считать характерной для фосфатного вещества вообще, независимо от того, к какой группе, микрофоритовой или пеллетовой, она относится.

Более сложным представляется внутреннее строение оолитов. В образцах, сложенных тесно сгруженными фосфатными оолитами, можно видеть в одном случае плотно прилегающие друг к другу сферолиты (диаметром 2—4 мк) плохо раскристаллизованного фосфатного вещества. Вполне вероятно, что эти сферолиты слагают центральную часть оолита, о чем можно догадываться при просмотре шлифов в обычном микроскопе при больших увеличениях.

В другом случае мы наблюдаем границу двух зон, сложенных микрокристаллитами, субпараллельными в зонах, но с различной ориентировкой оси *c* в пределах разных зон (в одних — радиально, в других — по касательной к окружности). По-видимому, такое чередование сложенных различно ориентированными микрокристаллитами слоев и обусловливает появление концентрически-зональной структуры фосфатных оолитов.

Таким образом, данные электронной микроскопии подтверждают правомочность выделения двух основных групп фосфоритов. Первая группа (микрофоритовая) характеризуется более высокой степенью кристалличности по сравнению со второй (пеллетовой), более крупными размерами слагающих их индивидуумов, а также беспорядочной или слабо выраженной ориентировкой в расположении кристаллитов. Микроструктура пеллет, со своей стороны, имеет отчетливо выраженное радиально-лучистое, сферолитовое строение. Подобные же черты строения микрофоритов и пеллетовых фосфоритов отмечались П. Куком (Cook, 1972) для австралийских фосфоритов бассейна Джорджина.

Микрофориты и пеллетовые фосфориты отличаются друг от друга и в геохимическом отношении.

Среднее содержание урана в микрофоритах Хубсугульского бассейна составляет 0,00023% (месторождение Цаган-Нур). Определение урана в 50 образцах различных разновидностей фосфоритов Хубсугульского бассейна, проведенное рентгеноспектральным методом, показало,

что количество этого элемента находится в пределах 0,0002—0,0008%, причем в 10 пробах, взятых из микросфоритов, уран вовсе не обнаружен.

Для фосфоритов Австралии определение содержания урана показало, что пеллетовые фосфориты более обогащены ураном, чем микросфориты. Среднее содержание урана для микросфоритов месторождения Леди Энни составляет 0,0017%, а в среднем по бассейну Джорджина — около 0,004%. В пеллетовых фосфоритах оно поднимается до 0,0078%, т. е. в бассейне Джорджина пеллетовые фосфориты почти вдвое богаче ураном по сравнению с микросфоритами.

Сумма редких земель в пеллетовых разностях, по данным различных авторов, достигает 0,08%. Такую цифру называет для оолитово-мелкозернистых-фосфоритов Каратау В. Н. Холодов (1973). По данным П. Кука (Cook, 1972), в пеллетовых фосфоритах бассейна Джорджина содержится 0,075% $\Sigma$ $TR_2O_3$. В непеллетовых разностях $\Sigma$ $TR_2O_3$ не превышает 0,02% (Хубсугул), еще ниже она в микросфоритах Австралии — 0,006%. Интересно, что в фосфоритах Горной Шории, где типичных пеллетовых разностей нет, среднее содержание суммы редких земель падает до 0,0045%.

Отсюда можно сделать вывод о закономерном изменении содержания редкоземельных элементов в древних фосфоритах в зависимости от их литологических типов, характеризующемся высокими значениями суммы редких земель в пеллетовых фосфоритах и аномально низкими в микросфоритах.

Это можно объяснить следующим образом. Как в пеллетовых, так и в непеллетовых разновидностях редкие земли и уран накапливаются благодаря адсорбции из морской воды. В непеллетовых разностях, в частности в слоистых микросфоритах, фосфат непосредственно контактирует с водой лишь однократно: непосредственно после осаждения данного прослоечка до его захоронения. Кроме того, площадь соприкосновения такого прослоя с водой значительно меньше, чем для пеллетового фосфата. В пеллетовых фосфоритах, имеющих микроконкреционную природу, фосфат имел бо́льшую площадь соприкосновения с водой. Микроконкреции, кроме того, контактировали с водой в течение всего длительного периода их формирования и соответственно могли сорбировать редкие земли и уран продолжительное время. Возможности для сорбции этих элементов представляются еще более благоприятными, если допускать активную гидродинамическую обстановку процесса формирования микроконкреций. В процессе последующих диагенетических изменений фосфатного геля и его раскристаллизации поверхностная механическая сорбция сменяется, по-видимому, химической сорбцией, в результате которой сорбированные элементы попадают в кристаллическую решетку апатита и образуют в ней изоморфную примесь.

В целом фосфориты могут накапливаться либо в форме микросфоритов, либо пеллетовых разновидностей. Ход процесса зависит от ряда причин, одной из них является место фосфоритов в пределах литолого-фациального профиля.

Так, на литолого-фациальном профиле Хубсугульского бассейна (см. рис. 1) можно видеть, что фосфатонакопление происходило как в самой мелководной части шельфа, у берега бассейна, так и в более глубокой его части, во внутренней зоне шельфа, на склоне подводного поднятия. При этом в первом случае в активной гидродинамической обстановке, в условиях быстрого осаждения преимущественно накапливаются фосфатные пеллеты или слойки «озерненного» микросфорита, характеризующиеся сгустковой псевдоколломорфной микроструктурой.

Во втором случае, в более мористой части шельфа, при более пассивном гидродинамическом режиме и относительно более восстановительной среде (о чем свидетельствует и обогащение отложений органи-

ческим углеродом) накапливаются слоистые микросфориты. В процессе диагенеза и карбонатизации осадка целостность таких слойков микросфорита нарушается, карбонат бессистемно корродирует фосфатное вещество, обусловливая появление фосфатных выделений неправильной формы, макроскопически, в образцах, почти не отличимых от зернистых разностей.

### ЛИТЕРАТУРА

**Хворова И. В., Дмитрик А. Л.** Микроструктуры кремнистых пород (опыт электронно-микроскопического исследования). М., «Наука», 1973. 47 с.

**Холодов В. Н.** Распределение элементов-примесей в курумсакско-чулактауских отложениях Каратау (Казахстан).— «Геохимия», 1973, № 7, с. 1046—1054.

**Cook P. I.** Petrology and geochemistry of the phosphate deposits of northwest Queensland, Australia.— "Bull. Soc. Econ. Geol.", 1972, v. 67, N 8, p. 1193—1213.

**Freas D. H., Riggs S. R.** Environments of phosphorite deposition in the Central Florida phosphate district.— In: Proc. 4th Forum, Geology of Industrial Minerals, Bureau of Economic Geology. University of Texas, USA, 1968, p. 187—200.

**Gulbrandsen R. A.** Petrology of the Mead Peak phosphatic shale member of the Phosphoria Formation at Coal Canyon Wyoming.— "US Geol. Surv., 1111—C", 1960, p. 71—146.

## КОНКРЕЦИОННЫЕ ФОСФОРИТЫ В РАЗРЕЗЕ ОСАДОЧНО-ВУЛКАНОГЕННОГО КОМПЛЕКСА СРЕДНЕГО ПРОТЕРОЗОЯ НА КОЛЬСКОМ ПОЛУОСТРОВЕ

*Н. Б. БЕКАСОВА*

*Геологический институт Кольского филиала АН СССР им. С. М. Кирова, Апатиты*

На Кольском полуострове отложения среднего протерозоя представлены мощной толщей осадочно-вулканогенных образований, выполняющих Печенгско-Варзугскую зону. В верхней части печенгского комплекса в составе туфогенно-осадочной толщи пильгуярвинской свиты впервые установлены конкреционные фосфориты.

Повышенные содержания фосфора в породах рассматриваемой толщи впервые были отмечены А. М. Ахмедовым (1971). В единичных пробах граувакковых гравелитов и песчаников на участке Киерджипор им выявлены содержания $P_2O_5$ до 1,2%, а в туффитовых сланцах верхней части разреза — до 4,62%. Форма фосфатного вещества в этих породах не была установлена.

Нами было проведено детальное литолого-геохимическое изучение 14 разрезов туфогенно-осадочной толщи в центральной части рудного поля Печенги, вскрытых скважинами. В результате этих исследований были получены следующие данные.

Туфогенно-осадочная толща пильгуярвинской свиты характеризуется ритмичным строением и в целом отвечает полному трансгрессивно-регрессивному циклу первого порядка, осложненному цикличностью второго и более мелких порядков. Общая мощность толщи 400—700 м. Толща фациально не выдержана по простиранию. Породы ее на изученной территории метаморфизованы в фации зеленых сланцев. Слабая степень метаморфизма позволяет восстанавливать первичную природу пород и изучать их первичные структурные и текстурные особенности с помощью литологических методов, общепринятых для фанерозоя.

Фосфоритоносные породы развиты в пределах распространения туфогенно-осадочной толщи локально. Они приурочены главным образом к участкам Райсоайви и Киерджипор, где в нижней половине разреза толщи широко представлены терригенные породы. Здесь в разрезе туфо-

генно-осадочной толщи пильгуярвинской свиты выделяется три трансгрессивных цикла второго порядка, которые в свою очередь по комплексу литологических признаков расчленяются на семь пачек. Снизу вверх залегает:

1. Пачка пелитовых и алевропелитовых серицит-хлоритовых сланцев, представляющих, по-видимому, продукты перемыва выветрелых вулканогенных пород подстилающей коласйокской свиты. Мощность пачки 5—17 м.

2. Пачка ритмичного переслаивания песчаников, алевролитов и сульфидно-углеродистых сланцев с редкими пропластками фосфоритсодержащих гравелитов. В пачке существенно преобладают песчаники. Мощность 40—50 м.

3. Пачка ритмичного переслаивания песчаников, алевролитов и преимущественно сульфидно-углеродистых сланцев. Мощность 40—50 м.

Пачки 2 и 3 отвечают первому трансгрессивному циклу второго порядка.

4. Фосфоритоносная пачка, представляющая грубое ритмичное чередование гравелитов, песчаников, алевролитов и сульфидно-углеродистых серицит-хлоритовых сланцев. Фосфоритсодержащими являются гравелиты и грубозернистые песчаники. Эта пачка слагает нижнюю часть второго трансгрессивного цикла второго порядка. Мощность 50—150 м.

5. Пачка тонкого ритмичного переслаивания серых, темно-серых и черных сульфидно-углеродистых серицитовых и хлоритовых сланцев с редкими пропластками карбонатных и хлорит-карбонатных пород. Мощность преобладающих слойков 0,1—10 мм. Мощность 40—50 м.

6. Пачка очень тонкого переслаивания темно-серых и черных сульфидно-углеродистых серицитовых и хлоритовых сланцев с редкими пропластками серицит-кварцевых (первично глинисто-кремнистых) пород. Характерно существенное развитие черных сульфидно-углеродистых сланцев. Мощность 25—50 м.

Пачки 5 и 6 слагают верхнюю часть второго трансгрессивного цикла второго порядка.

7. Туфогенно-осадочная пачка, сложенная ритмично-слоистыми песчаниками, алевролитами и сульфидно-углеродистыми сланцами с прослоями туфов, туффитов и эффузивов, отвечает полному трансгрессивно-регрессивному циклу второго порядка и является переходной к вышележащей мощной толще вулканогенных пород пильгуярвинской свиты. Мощность 50—100 м.

Таким образом, в разрезе туфогенно-осадочной толщи пильгуярвинской свиты фосфоритоносна главным образом пачка 4, хотя редкие прослои фосфатсодержащих гравелитов отмечаются также в пачках 2 и 3. Породы, слагающие фосфоритоносную пачку, образуют слойки, линзы и прослои мощностью от 0,01 до 2 м, причем мощность прослоев фосфатсодержащих гравелитов не превышает 0,9 м. В разрезе пачки насчитывается около 30—40 прослоев фосфатсодержащих пород, что составляет примерно 10% от общей мощности пачки. Гравелиты и грубозернистые песчаники, содержащие конкреции фосфоритов, залегают в основании трансгрессивных ритмов третьего порядка с резким и неровным контактом на подстилающих их темно-серых и черных сульфидно-углеродистых сланцах. Вверх по разрезу они постепенно переходят в песчаники, сменяющиеся в верхней части ритма тонким ритмичным переслаиванием песчаников, алевролитов и пелитов с мощностью слойков в 0,02—0,1 м.

Фосфатсодержащие гравелиты состоят из окатанных и угловато-окатанных обломков размером 0,1—10 мм. Иногда в них присутствуют редкие гальки размером до 2—3 см. Состав гравелитов полимиктовый. Обломки представлены кварцем (40—65%), полевыми шпатами (7—10%), кварцитами и кремнистыми сланцами (7—30%), эффузивами (3—30%). Среди обломков в разных количествах присутствуют

фосфатные конкреции, размер которых колеблется от 0,5 до 30 мм. Обломочный материал гравелитов сцементирован серицит-кварцевым, хлорит-карбонатным и хлорит-серицит-карбонатным веществом. На отдельных участках нередко развивается фосфатный цемент. Предшествующими исследователями (Загородный и др., 1964; Предовский и др., 1974) конкреции фосфоритов, по-видимому, принимались за обломки и окатыши черных углеродистых сланцев.

Фосфатное вещество в гравелитах присутствует в двух формах: 1) в виде округлых, овальных, линзовидных и неправильной формы конкреций и 2) в виде неправильных выделений светло-бурого цвета с неотчетливо выраженными контурами. Фосфатное вещество концентрируется в гравелитах неравномерно. Содержание $P_2O_5$ в них колеблется от 0,5 до 7% и зависит от размера и количества фосфатных конкреций В 30 пробах из гравелитов содержание $P_2O_5$ распределяется следующим образом:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Количество проб . . . . | 2 | 10 | 8 | 10 |
| Содержание $P_2O_5$, % . . . | 6—7 | 2—4 | 1—2 | 0,5—1 |

В отдельных конкрециях отмечается в разных количествах примесь алевритовых и псаммитовых частиц, представленных кварцем, полевыми шпатами и кварцитами. Нередко конкреции секутся прожилками карбонатного состава и содержат мелкие включения и прожилки сульфидов. Предварительное изучение минерального состава фосфатных образований, любезно проведенное О. Б. Дудкиным и Л. И. Полежаевой, показало, что фосфатная часть конкреций темная, в шлифах почти непрозрачная, состоит из фторкарбонатапатита с незначительной примесью углеродистого ($C_{орг}$ до 3—5%) и карбонатного вещества, а также сульфидного железа. Срастание фаз чрезвычайно тонкое, размеры зерен апатита и включений в его массе менее 4 мкм (MS-46 CAMECA). Вторая форма фосфатного вещества — неправильные тонкозернистые (0,5—8 мкм) выделения также состоят из фторкарбонатапатита, характеризуются более светлой окраской, чище от инородных механических включений и ассоциируют с серицит-хлорит-карбонатным веществом цемента. По данным микрозондового исследования, $P_2O_5$ в фосфатных конкрециях составляет 37—40,4%.

Песчаники, перекрывающие с постепенным переходом гравелиты, образуют слои мощностью 0,1—2 м, имеют полимиктовый состав и хлорит-серицитовый с примесью карбоната цемент. В них лишь в переходной зоне, представленной грубо- и крупнозернистыми разностями, отмечаются повышенные содержания $P_2O_5$ (0,5—1%). В мелко- и среднезернистых песчаниках содержание $P_2O_5$ резко понижается до 0,34—0,09%. В песчаниках и гравелитах широко развита косая слоистость типа пляжей и подводных течений.

Пелитовые и алевропелитовые сланцы в разрезе фосфоритоносной пачки образуют слойки и слои мощностью 0,01—0,2 м. Для них характерен серицит-хлоритовый и хлорит-серицитовый состав основной массы с примесью в разных количествах алевритовых частиц, углеродистого вещества и сульфидов в виде вкрапленников размером от 0,01 до 1 мм. Им свойственна правильная и неправильная горизонтальная слоистость, следы подводных оползней и трещин усыхания. Содержание $P_2O_5$ обычно низкое — 0,06—0,09%. Лишь в одной пробе пелитов, непосредственно подстилающих гравелиты, установлено 0,51% $P_2O_5$.

Характер строения фосфоритоносной пачки, текстурные и структурные особенности слагающих ее пород позволяют рассматривать их как образования мелководного морского бассейна, а фосфоритсодержащие гравелиты и песчаники — как отложения подводной части дельты. Тесная парагенетическая связь фосфоритоносных осадочных пород с вулканогенными образованиями дает основание предполагать вулканогенный источник фосфора. Такого же мнения придерживается и А. М. Ахмедов (1971).

Кроме того, отмечается тесная генетическая связь фосфоритоносных гравелитов с сульфидно-углеродистыми сланцами, свидетельствующими о существовании в бассейне условий сероводородного заражения. Существует мнение (Казаков, 1939; Баас Беккинг и др., 1963), что такие условия неблагоприятны для фосфатонакопления. В связи с этим следует полагать, что накопление фосфата могло происходить лишь в прибрежной части бассейна и особенно в условиях подводной части дельты, где обеспечивалась достаточная аэрация водной среды. Рассмотренные фосфориты представляют седиментационно-диагенетический литогенетический тип. Образование фосфатных конкреций связано либо с диагенетическим перераспределением фосфатного вещества, либо с перемывом не полностью литифицированных фосфоритов. Не исключено также, что оба эти процесса протекали почти одновременно.

Факт установления конкреционных фосфоритов в разрезе среднего протерозоя Кольского полуострова представляет некоторый научный интерес, так как свидетельствует о более раннем проявлении конкреционного фосфоритообразования, чем это было известно до настоящего времени (Красильникова, 1967), и указывает на принципиальное сходство процессов докембрийского седиментогенеза, в частности фосфатонакопления, с фанерозойским.

Очевидно, что установленные в настоящее время горизонты фосфоритоносных пород сами по себе не представляют практического интереса. Однако в дальнейшем при оценке их практического значения следует учитывать такие факты: а) породы пильгуярвинской свиты залегают моноклинально под углом 20—45°; б) фосфоритоносная пачка вскрыта скважинами на глубинах 500—1000 м. Следовательно, эти пачки при выходе на дневную поверхность должны слагаться породами, представляющими отложения участков бассейна, еще более приближенных к древней береговой линии примерно на 200—600 м. Здесь можно ожидать значительное увеличение роли гравийного и гравийно-галечного материала и более высокую концентрацию фосфора. Для решения этой проблемы необходима постановка специальных работ.

### ЛИТЕРАТУРА

**Ахмедов А. М.** Геохимия и металлоносность метаморфизованных осадочных пород среднепротерозойского печенгского комплекса. Автореф. канд. дис. Л., 1971. 19 с.

**Баас Беккинг Л. Т. М., Каплан И. Р., Мур Д.** Пределы колебаний pH и окислительно-восстановительных потенциалов природных сред.— В кн.: Геохимия литогенеза. М., Изд-во иностр. лит., 1963, с. 11—84.

**Загородный В. Г., Мирская Д. Д., Суслова С. Н.** Геологическое строение печенгской осадочно-вулканогенной серии. М.— Л., «Наука», 1964. 207 с.

**Казаков А. В.** Фосфатные фации. Происхождение фосфоритов и геологические факторы формирования месторождений. Л.— М., ГОНТИ, 1939. 106 с.

**Красильникова Н. А.** О генезисе фосфоритов и эволюции фосфоритообразования.— «Литология и полезные ископаемые», 1967, № 5, с. 156—163.

**Предовский А. А., Федотов Ж. А., Ахмедов А. М.** Геохимия печенгского комплекса. Л., «Наука», 1974. 139 с.

## ВЕЩЕСТВЕННЫЙ СОСТАВ МИКРОЗЕРНИСТЫХ ФОСФОРИТОВ КАРАТАУ

*А. М. ТУШИНА, Л. Ф. ЧЕРБЯНОВА, Н. П. ШЕИНА*

*ГИГХС, Люберцы; Казахский политехнический институт, Каратау; ИГН им. К. И. Сатпаева АН КазССР, Алма-Ата*

В крупнейшем в нашей стране Каратауском фосфоритоносном бассейне промышленные пласты фосфоритов представлены преимущественно микрозернистыми разностями. Поэтому литологическое изучение

таких фосфоритов представляет значительный интерес в целях выяснения условий, необходимых для их накопления и выработки критериев для поисков фосфоритов аналогичного типа.

По вещественному составу и структурным признакам выделяются (Табылдиев, Чербянова, 1976) несколько типов фосфоритов: скрытокристаллические, неясно-зернистые, мелкозернистые, разнозернистые, гравелитовые, конгломератовые.

Скрытокристаллические фосфориты (рис. 1) имеют ограниченное распространение и встречаются в виде тонких (до первых сантиметров) слойков в неясно-зернистых и зернистых разностях.

Микроскопически они представляют собой однородную фосфатную массу грязно-желто-зеленого цвета, неполяризующую или слабо поляризующую. Участками в основной массе отмечаются единичные неотчетливые овальные или круглые зерна, в редких случаях проблематичные остатки, выделяющиеся светлыми контурами (см. рис. 1, *а*). Характерны микроскопические трещинки дегидратации, расчленяющие породу на сколы различной размерности в основном изометричной формы. Эти трещинки заполнены прозрачным фосфатом последующей генерации, что при скрещенных николях создает впечатление зернистой структуры. Видимо, такого типа трещиноватость появляется в фосфоритах при образовании их из достаточно чистого фосфатного геля, при отсутствии постороннего материала или его весьма незначительной примеси. Аналогичным примером могут служить трещины усыхания в глинах, возникающие только там, где отсутствуют грубые частицы. В описываемых разностях часто наблюдаются единичные кремнистые спикулы или их скопления, иногда со слабо выраженной линейной ориентировкой, подчеркивающей неотчетливую горизонтальную микрослоистость (см. рис. 1, *б*).

Неясно-зернистые фосфориты (рис. 2) имеют большее распространение, чем вышеописанные разности, и слагают довольно мощные пласты (до 5—7 м). Макроскопически они черные, массивные, иногда плитчатые и мало чем отличаются от скрытокристаллических.

Структура их своеобразная — «двуликая». В проходящем свете она криптозернистая с редкими, едва заметными зернами с неясными контурами. Отчетливо видны лишь зерна, привнесенные извне, кремнистые спикулы и их обломки (см. рис. 2, *а*). При скрещенных николях наблюдаются зерна (0,07—0,4 мм) округлой и удлиненно-овальной формы, нередко окаймленные концентрически-слоистой оболочкой прозрачного

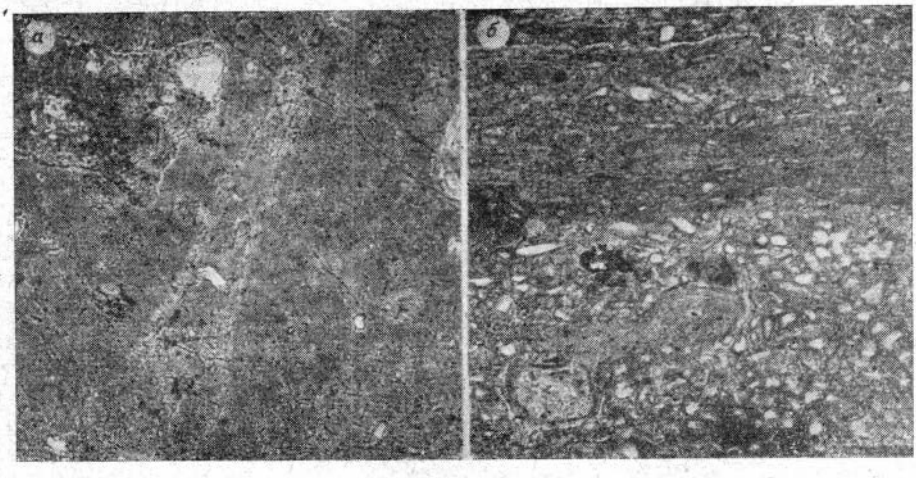



*Рис. 1.* Скрытокристаллический фосфорит. Увел. 72. Николи ||:
*а* — с проблематичными остатками, *б* — со слойками, сложенными спикулами и их детритом.

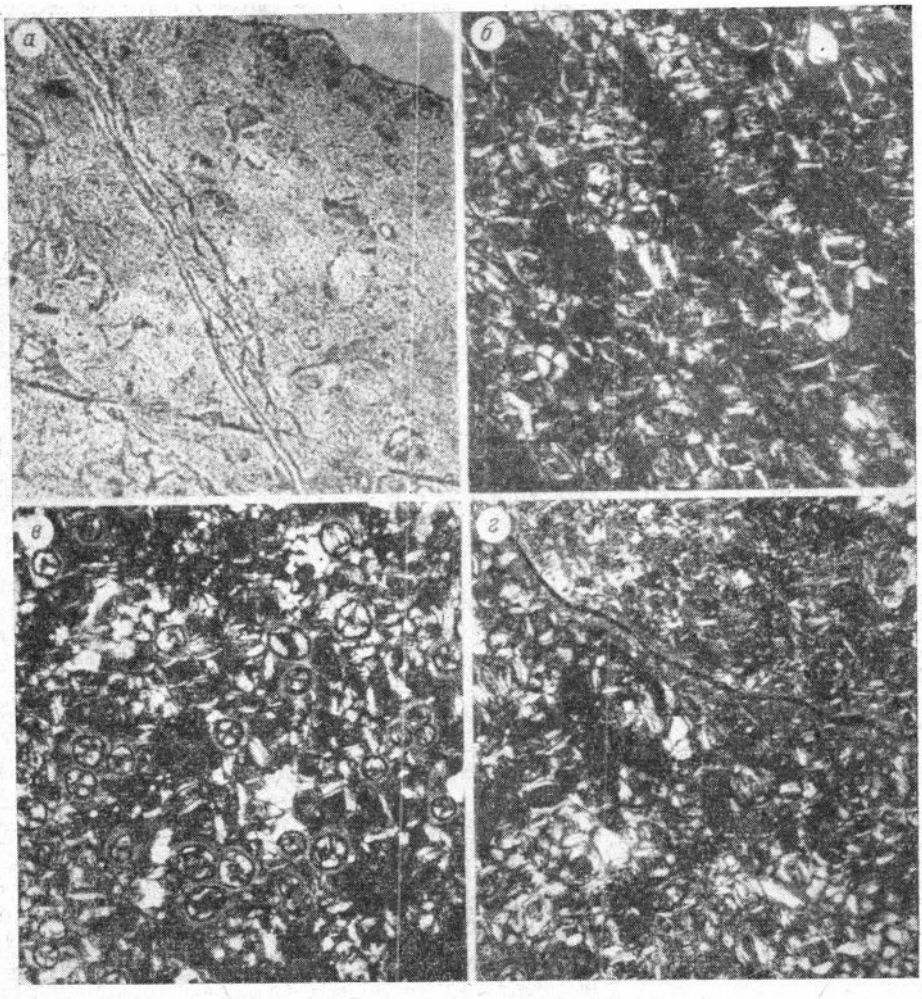



*Рис. 2.* Фосфорит неяснозернистый. Увел. 72.
*а* — николи ||; *б* — николи +; *в* — с обилием сферолитов и оолитов, николи +; *г* — со слойками спонголита.

раскристаллизованного фосфата толщиной до 0,01—0,02 мм (см. рис. 2, *б*). Образование фосфоритов неяснозернистой структуры обусловлено стяжением фосфатного вещества вокруг включений посторонней примеси: скоплений тонкодисперсного углеродистого или кремнистого материала, точечных выделений железистых соединений, чешуек серицитоподобных гидрослюд (0,001—0,003 мм), мельчайших (до 0,01 мм) зернышек кварца. Реже встречаются фосфатные сферолиты, сложенные радиально расположенными игольчатыми кристаллами фосфата с точечным ядром кремнистого, железистого или кварцевого состава. Представляется, что количество и характер нефосфатной примеси контролируют размер и форму зерен. Чем больше нефосфатной примеси, тем больше размер фосфатных зерен. При наличии инородного материала в точечных зернах последние становятся центрами, вокруг которых образуются фосфатные сферолиты и оолиты. Разности с большим количеством оолитов и сферолитов (см. рис. 2, *в*) наблюдаются редко, они слагают единичные тонкие (до 1—3 см) слойки. По-видимому, для возникновения такой структуры необходимо относительно равномерное распределение точечных нефосфатных включений, что возможно лишь в редких случаях.

Стяжение фосфатного материала в конкреционные образования происходило, скорей всего, в самую начальную стадию диагенеза, на что может указывать тончайшая микроскопическая сеть трещинок дегидратации, секущая зерна в различных направлениях.

В неясно-зернистых фосфоритах местами наблюдается микрослоистость, обусловленная следующими факторами: а) слойками скрытокристаллического фосфорита, часто с кремнистыми спикулами (см. рис. 2, *г*); б) слойками фосфата с ленточной структурой, подчеркивающейся чередованием тонких (0,01—0,03 мм) параллельных ленточек фосфата различной степени раскристаллизации; в) послойным обогащением алевропелитовым материалом; г) послойным скоплением колломорфных сгустков железистых минералов; д) неотчетливым чередованием слойков с линейно ориентированными крупными и мелкими зернами; е) наличием тонких слойков зернистых и оолитово-зернистых разностей.

Скрытокристаллические и неясно-зернистые фосфориты характеризуются наиболее высоким качеством и содержат $P_2O_5$ от 27 до 37%.

Зернистые и оолитово-зернистые фосфориты (рис. 3) являются наиболее распространенными. Их структурные, а также текстурные особенности имеют все свойственные песчаникам черты. По гранулометрическому составу выделяются: а) мелкозернистые, в которых размеры зерен колеблются от 0,05—0,17 до 0,25 мм (см. рис. 3, *а*), б) разнозернистые, отличающиеся плохой сортировкой, с размерами зерен от 0,1—0,5 до 1—1,5 мм (см. рис. 3, *б*).

Основным источником для формирования зернистых и оолитово-зернистых фосфоритов послужили скрытокристаллические и неясно-зернистые разновидности (Тушина, 1968). При смене гидродинамического режима, с появлением волновых движений, скрытокристаллические фосфориты размывались, образуя зерна различной размерности и формы, а в неясно-зернистых вымывалась цементирующая масса, освобождая более плотные микростяжения. В дальнейшем фосфатные зерна и оолиты перераспределялись совместно с привнесенной песчаной алевропелитовой примесью.

Основными составляющими в описываемых фосфоритах являются зерна и оолиты овальной, реже неправильной формы, по составу фосфатные, кремнисто-фосфатные, карбонатно-фосфатные. Фосфатные зерна и ядра оолитов представлены скрытокристаллическим неполяризующим или слабо поляризующим агрегатом грязно-желтовато-коричневого цвета, иногда с включениями частиц кремнистого, карбонатного, железистого и гидрослюдистого состава, а также спикул или их обломков. Фосфатно-кремнистые зерна содержат прозрачные скопления кремнезема. В фосфатно-карбонатных и фосфатно-кремнисто-карбонатных зернах помимо фосфата и кремнезема присутствует доломит, реже кальцит. Фосфатные оолиты и сферолиты имеют резко подчиненное значение, количество их не превышает первых процентов, редко достигает 15—20%. Чисто оолитовые фосфориты слагают слойки толщиной до первых сантиметров. В них зачастую наблюдаются волнистые и косоволнистые микротекстуры, подчеркивающиеся слойками с различным содержанием оолитов или кремнистых спонголитов.

Песчаный терригенный материал в зернистых фосфоритах составляет 1—2 до 15%, максимально до 20—30%. Зерна преимущественно неокатанные, угловатые, часто окружены каемкой прозрачного раскристаллизованного фосфата. В их составе преобладает кварц, при подчиненном значении полевых шпатов, кремней с незначительной примесью кварцитов, кварц-слюдистых сланцев, мусковита, биотита, глауконита, хлорита, циркона.

Цемент в зернистых и оолитово-зернистых фосфоритах может быть монофосфатный, фосфатно-кремнистый, кремнистый, карбонат-

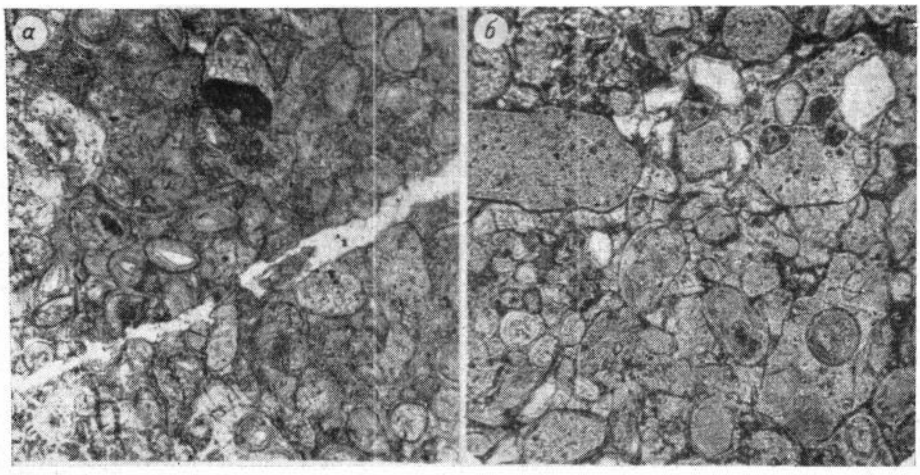



*Рис. 3.* Фосфорит мелкозернистый (*а*) и разнозернистый (*б*). Увел. 72. Николи ||.

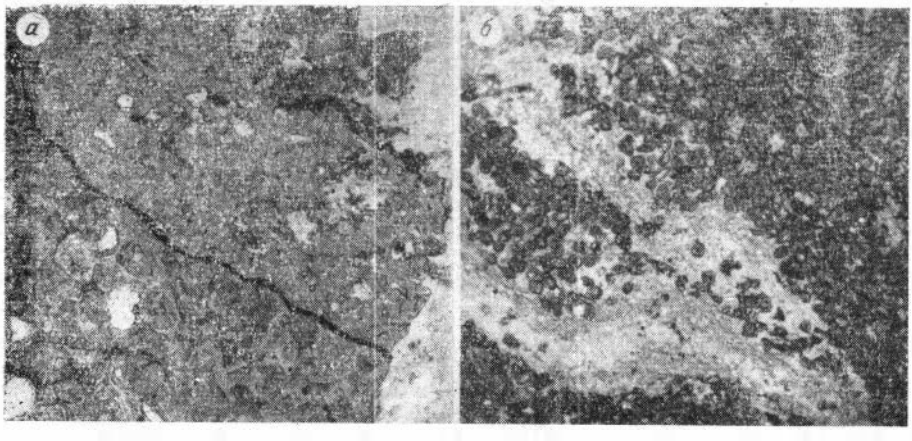



*Рис. 4.* Фосфорит мелкозернистый:

*а* — со слойком скрытокристаллических разностей. Увел. 72. Николи ||; *б* — с пологоволнистым микрослойком кремнистых спонголитов. Увел. 24. Николи ||.

ный. Монофосфатный представляет собой слабо раскристаллизованный агрегат, иногда с переходами в микрозернистый. Местами содержит точечные или сгусткообразные включения (до 10—15%) железистых минералов (пирит, гидроокисные соединения), реже чешуйки ярко интерферирующих гидрослюд. Фосфатно-кремнистый состоит из тонкой смеси фосфата с халцедоном с примесью тонких (до 0,003 мм) чешуек гидрослюд, местами алевритовых зерен кварца. Кремнистый представлен крипто- и микрозернистым агрегатом халцедона, иногда со спикулевым детритом или примесью тонкодисперсной черной органики. Наблюдаются постепенные переходы между всеми разностями. Карбонатный цемент представлен мелко- или крупнокристаллическим агрегатом с зернами до 0,3—0,4 мм или образует расплывчатые и ромбовидные зерна в фосфатном и фосфатно-кремнистом цементе, часто корродируя фосфатные и терригенные зерна.

Зернистые фосфориты содержат различное количество фосфатного вещества (от 16—20 до 33% $P_2O_5$), что зависит главным образом от степени сгруженности фосфатных зерен и состава цемента.

Анализ состава терригенного материала позволяет отметить некоторые свойственные ему черты: 1) среди составляющих компонентов ведущую роль играют угловатые зерна кварца с типичными для изверженных пород точечными включениями, расположенными беспорядочно, меньше с линейной и струйчатой ориентировкой; 2) в подчиненном количестве фиксируются округлые и удлиненные зерна кварца, характерные для метаморфических пород, и мелкие остроугольные причудливой формы зерна, свойственные туфогенным породам; 3) из полевых шпатов преобладают калиевые полевые шпаты с пертитовыми врастками и решетчатый микроклин, подчиненное значение имеют свежие зерна плагиоклаза с тонкой двойниковой штриховкой. Последние в большинстве имеют «рваные» края, типичные для зерен туфогенных пород; 4) только в юго-восточной части бассейна встречается хлорит, глауконит и отсутствуют полевые шпаты и обломки пород.

Микрослоистость выражена слойками следующего состава: а) скрытокристаллических и неясно-зернистых фосфоритов (рис. 4, *а*), б) микрозернистых кремнистых пород, часто с обилием спикулевого детрита (рис. 4, *б*), в) микрозернистых фосфатно-кремнистых, г) кремнисто-глинистых сланцев, д) послойным скоплением колломорфных сгустков железистых минералов, е) чередованием слойков с различной сгруженностью фосфатных зерен, ж) неотчетливым чередованием слойков с различным количеством фосфатных зерен.

Грубообломочные фосфориты в составе обломочного материала содержат фосфориты всех разновидностей при подчиненном значении обломков кремнистых, фосфатно-кремнистых и карбонатных пород, спонголитов, кварца, полевых шпатов и др.

Цемент может быть кремнистым, карбонатным, фосфатным или же смешанным.

Фосфатные минералы во всех разновидностях фосфоритов имеют присущую апатиту форму кристаллов в виде гексагональной призмы размерами от 0,0004×0,0010 до 0,0005×0,0060 мм.

Рентгенометрические исследования фосфоритов показали некоторые отклонения в их кристаллической структуре по сравнению с апатитовой, но параметр *а* соответствует параметру апатита. Изменения в кристаллической структуре фосфатных минералов объясняются наличием в их составе углерода, изоморфно замещающего фосфор. Количество $CO_2$ в фосфате составляет 0,004—0,099% на 1% содержания $P_2O_5$.

Образование фосфоритов происходило в различных гидродинамических условиях, что отчетливо отражается в многообразии текстурных признаков. Намечается взаимосвязь структуры, текстуры и вещественного состава фосфоритов с фациальными условиями их накопления.

Скрытокристаллические и неясно-зернистые фосфориты, как правило, неслоистые или с тонкой параллельной горизонтальной слоистостью (рис. 5, *а*), переходящей в неравномерную прерывистую горизонтальную. Формирование их происходило за счет осаждения гелеподобного фосфатного вещества в малоподвижной среде при условии малого поступления в осадок пелитового материала и мелкого спикулевого детрита. Временами слабые волнения придонных вод разрушали до зерен и мелких обломочков слабо литифицированный осадок с дальнейшим перераспределением их в неотчетливые слойки. Периодами активизировалась жизнь донных ползающих и зарывающихся животных.

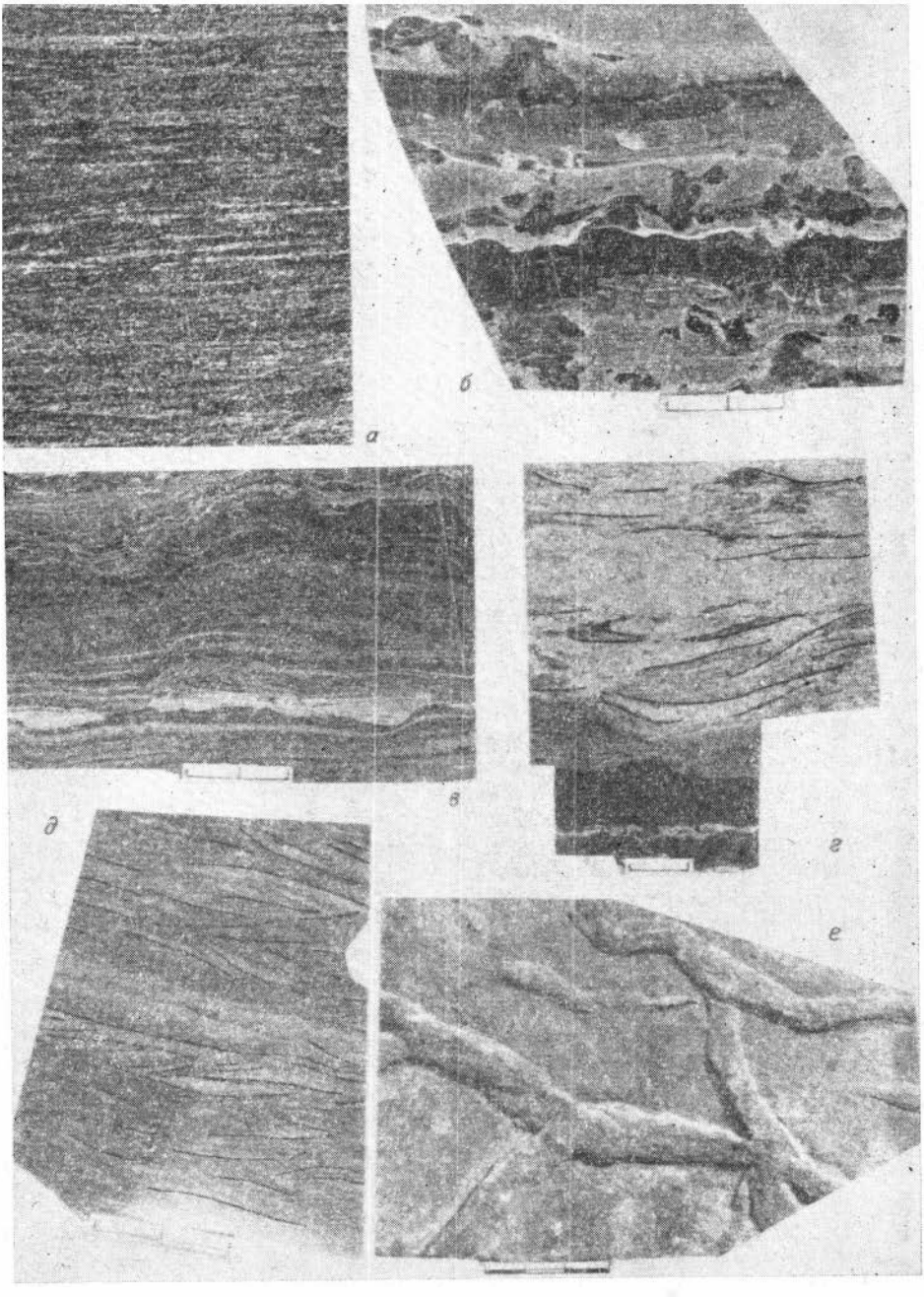



*Рис. 5.* Фосфорит мелкозернистый:

*а* — с топкой равномерной горизонтальной слоистостью; *б* — с горизонтальными слойками скрытокристаллических разностей, нарушенных зарывающими животными; *в* — с пологоволнистыми слойками различного гранулометрического состава; *г* — оолитово-мелкозернистый с прерывистой пологоволнистой слоистостью за счет слойков различного гранулометрического состава; *д* — с косоволнистыми слойками оолитово-зернистых разностей; *е* — со следами ходов ползающих животных.

Мелкозернистые фосфориты отличаются наибольшим разнообразием текстурных признаков: неслоистые; с тонкой и толстой плитчатой отдельностью, подчеркивающей скрытую горизонтальную слоистость; с неотчетливой и отчетливой горизонтальной непрерывной и пре-

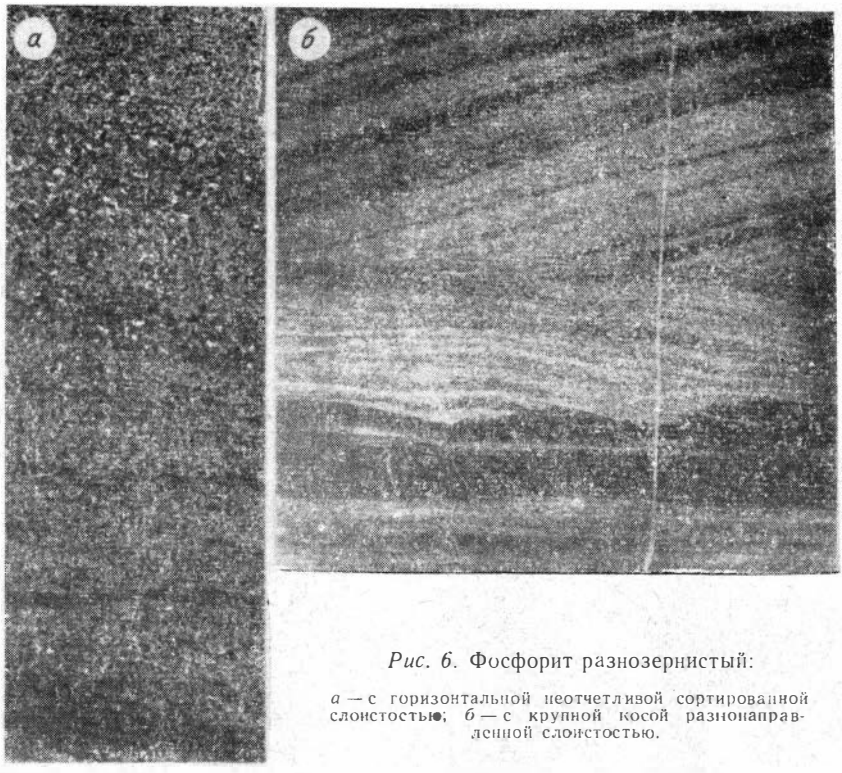



*Рис. 6.* Фосфорит разнозернистый:

*а* — с горизонтальной неотчетливой сортированной слоистостью; *б* — с крупной косой разнонаправленной слоистостью.

рывистой слоистостью (рис. 5, *б*); с непрерывной и прерывистой пологоволнистой слоистостью (рис. 5, *в*, *г*); с косоволнистой и мелкой косой слоистостью (рис. 5, *д*).

Мелкие фосфатные зерна осаждались в условиях слабых однонаправленных долгодействующих течений, переносивших хорошо отсортированный материал. В центральной части бассейна основным течениям сопутствовали мелкие, часто меняющие направления донные течения и волнения, перераспределявшие осадки в пологоволнистые и косоволнистые слойки. Небольшая амплитуда и длина волн, постоянный индекс (7—10) могут свидетельствовать о слабом характере этих движений. Терригенный нефосфатный материал, вносимый в бассейн, смешивался с фосфатным, оседая в местах, приближенных к суше, куда в периоды интенсивных движений поступала даже галька подстилающих пород. В периоды относительного покоя накапливалось колломорфное фосфатное вещество. Первичная слоистость часто нарушалась ползающими и зарывающимися донными животными (рис. 5, *е*).

Разнозернистые фосфориты характеризуются горизонтальной сортированной слоистостью (рис. 6, *а*), сменяющейся волнистой и косой (рис. 6, *б*) а также скрытой горизонтальной слоистостью, выраженной в плитчатой отдельности. Породы состоят из зерен скрытокристаллических, неясно-зернистых фосфоритов, по размерности соответствующих грубому песку и гравию. Такие частицы могли переноситься только активными течениями. При постоянной скорости потоков накапливались зерна одинаковых размеров, а при попеременном возрастании и падении скорости вначале оседал грубый материал, постепенно утоняющийся кверху, сменяющимся вновь грубозернистым. Резкая смена скорости и направления течений в осевой части бассейна на северо-западе отразилась в разнонаправленной косой слоистости с ве-

личиной серий до 20 см. Здесь же концентрировалось и основное количество привнесенного терригенного материала. В периоды спада активности вод накапливалось колломорфное фосфатное вещество, сохранившееся в реликтовых слойках мощностью до 30 см в стороне от основных циркулирующих потоков.

Грубообломочные фосфориты неслоистые или с отчетливой и неотчетливой горизонтальной слоистостью образовались в результате интенсивных донных размывов уже отложившегося фосфатного осадка, чему немало способствовало широкое развитие оползневых явлений с формированием седиментационных брекчий. При транспортировке обломки окатывались в гравий и гальку, дифференцировались прибойными водами, создавая слои фосфоритовых конгломератов и гравелитов.

Площадной анализ изменения вещественного состава и типов слоистости фосфоритов позволяет воссоздать основные элементы палеогеографии и гидродинамической жизни палеобассейна. Эти данные дают возможность выявить участки с наиболее благоприятными условиями для накопления высококачественных фосфоритов и площади развития различных по составу фосфатных пород. Все в целом имеет определяющее значение для планирования селективной отработки фосфоритов и различных направлений их переработки.

### ЛИТЕРАТУРА

**Тушина А. М.** Литолого-фациальные особенности формирования фосфоритоносной толщи Каратау.— «Литология и полезные ископаемые», 1968, № 4, с. 84—94.

**Табылдиев К. Т., Чербянова Л. Ф.** Фациальные условия осадконакопления фосфоритоносной толщи Каратауского бассейна.— В кн.: Литология фосфоритоносных отложений. М., «Наука», 1976, с. 76—97.

## МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ РАКУШЕЧНЫХ (ОБОЛОВЫХ) ФОСФОРИТОВ ЭСТОНИИ

*Х. Н. ХЕЙНСАЛУ, Л. И. ГОРБУНОВА, Х. А. ВИЙДИНГ*

*Институт геологии АН СССР, Таллин; ЛОПИ АН СССР, Москва*

Фосфатоносные отложения пакерортского горизонта тремадока Эстонии приурочены к основанию нижнего ордовика, залегающего на денудированной поверхности нижнекембрийских кварцевых песчаников и алевролитов. Представлены они кварцевыми слабо сцементированными мелкозернистыми песчаниками или крупнозернистыми алевролитами с прослоями темно-коричневых граптолитовых аргиллитов (диктионемовых сланцев) и рассеянными обломками или целыми фосфатными створками беззамковых брахиопод. Местами створки образуют скопления в виде линз или прослоев. Промышленное значение имеет скопление брахиопод («оболовый конгломерат») на нижней границе пакерортского горизонта (месторождение Маарду) или детритовый песчаник в верхней части фосфатоносных отложений (месторождение Тоолсе). Мощность фосфатоносных отложений чаще всего около 2—4 м, максимальная — около 20 м. Перекрываются они граптолитовыми аргиллитами.

Основное породообразующее значение в фосфатоносных отложениях имеют обломочный кварц и органогенный фосфат, составляющие 97—99%. Из них на долю фосфата приходится от 0,3 до 85%. Кроме

основных минералов присутствуют калиевые полевые шпаты в количестве 1—4% при максимальном содержании 11%. В ничтожном количестве присутствуют глауконит и слюды — в виде единичных зерен. Прослои глин и аргиллитов состоят преимущественно из гидрослюды мусковитового ряда.

Тяжелые минералы (плотностью свыше 2,89 г/см³) составляют от всей породы лишь десятые или сотые доли процента. Выход тяжелой фракции более 1% всегда связан с повышенными содержаниями аутигенного пирита или детрита фосфатных створок брахиопод. В аутигенной части тяжелой фракции кроме пирита и органогенного, реже хемогенного фосфата имеются гидроокислы железа — от десятых долей процента до первых процентов и анатаз — от 0,2 для 1% тяжелой фракции. В незначительном количестве присутствуют зерна глауконита и барита.

Аллотигенные минералы в тяжелой фракции составляют 9—95%. Количество как рудных, так и прозрачных минералов среди аллотигенных колеблется от 30 до 70% [1]. Рудные минералы представлены ильменитом и лейкоксеном при явном преобладании первого. От всех аллотигенных минералов содержание ильменита составляет 20—60%, а лейкоксена чаще всего бывает 3—15%.

Прозрачные аллотигенные минералы на 85—99% состоят из весьма устойчивых минералов: циркона, турмалина, рутила, брукита и сфена. Среди перечисленных минералов циркон составляет 50—85%, турмалин и рутил 10—15, брукит и сфен — меньше 1%. Из минералов средней и малой устойчивости в пакеортских отложениях в незначительных количествах присутствуют гранат, апатит и эпидот. Суммарное содержание их среди прозрачных аллотигенных минералов колеблется в пределах первых процентов.

Следовательно, обломочной части минералов фосфатоносных отложений пакеортского горизонта свойственна высокая зрелость минерального состава как в части породообразующих (кварц), так и акцессорных минералов (циркон, турмалин, рутил), претерпевших несколько осадочных циклов.

С целью выявления характера изменений кварца, являющегося главным породообразующим минералом фосфатоносных отложений, были изучены его типоморфные особенности. Исследовались зерна размером 0,1—0,25 мм, предварительно обработанные царской водкой для удаления пленок гидроокислов железа. Изучение производилось под поляризационным микроскопом в иммерсионной жидкости $N = 1{,}543$ в проходящем свете при увеличении в 200 раз. В каждом препарате подсчитывалось 200—400 зерен. В качестве основных типоморфных признаков принимались форма включений в зернах кварца, характер погасания и степень окатанности (Вийдинг, Конса, 1976). Дополнительно учитывались ориентированное расположение включений (трещиноватость зерен), регенерационные каемки на зернах, соотношение минеральных включений минералообразующей среды — жидкостей и газов и, наконец, ориентировочная степень насыщенности зерен кварца включениями (Кац, Симанович, 1974).

Наиболее информативными типоморфными признаками кварца пакеортских отложений оказались характер погасания, трещиноватость и форма включений. Форма самих включений относительно малоинформативна, поскольку большинство зерен — 60—84% — имеет среднюю степень окатанности.

По количеству включений большинство зерен кварца можно отнести к высоконасыщенному типу. Преобладают очень мелкие изомет-

[1] Содержание тяжелых аллотигенных минералов подсчитано по схеме Х. А. Вийдинга (1976).

рические и точечные включения жидкости и газа. Минеральные включения присутствуют, но не преобладают, в 30—40% зерен. Обычно кристаллические включения в зернах кварца настолько мелкие, что трудно поддаются диагностике. Лишь в редких случаях удается определить турмалин, циркон, биотит, рутил, полевые шпаты.

По характеру погасания кварц пакерортских отложений довольно четко отличается от кварца непосредственно подстилающих их нижнекембрийских кварцевых песчано-алевритовых пород. В последних всегда преобладают зерна с нормальным погасанием. В кембрийских породах соотношения зерен кварца с нормальным и волнистым погасанием меняется от 1,1:1 до 2:1, в пакерортских соотношение обратное (от 1:1 до 1:3), т. е. преобладают зерна с волнистым погасанием. Но этот типоморфный признак — преобладание зерен кварца с нормальным погасанием — не меняется резко на границе кембрия — ордовика, а сохраняется еще в базальных слоях, в «оболовом конгломерате» ордовика (см. рисунок). Постепенный переход в базальных отложениях соотношений типоморфных разновидностей кварца, по-видимому, можно считать выражением унаследованности минерального состава. Появление выше по разрезу фосфатоносных песчаников большего количества кварца с волнистым погасанием свидетельствует о появлении нового источника питания пакерортского бассейна терригенным материалом.

Аутигенные минералы широко распространены в оболовой толще пакерортского горизонта, но содержание их в породах и соотношение между собой весьма изменчивы. По генетическому признаку аутигенные минералы можно разделить на раннедиагенетические и позднедиагенетические, или эпигенетические[2]. К первым относятся: глауконит, фосфат хемогенный скрытокристаллический, пирит в створках и глинистых прослоях и частично карбонат конкреционных песчаников. В эпигенетическую стадию образовались карбонаты, пирит, фосфат хемогенный раскристаллизованный, регенерационные кварц и полевой шпат, халцедон, гидрослюда и каолинит (часть), минералы гидроокислов железа, минералы сульфатов кальция и железа. Из эпигенетических гипергенных минералов гидроокислы и фосфаты железа описаны Р. В. Раудсепом (1975) в приглинтовой части месторождения Тоолсе.

Среди аутигенных минералов преобладают минералы эпигенеза, образовавшиеся в результате избирательного растворения компонентов пород, осаждения веществ из растворов, перекристаллизации, окисления, восстановления, привноса веществ, замещения одних минералов другими (Горбунова, 1974).

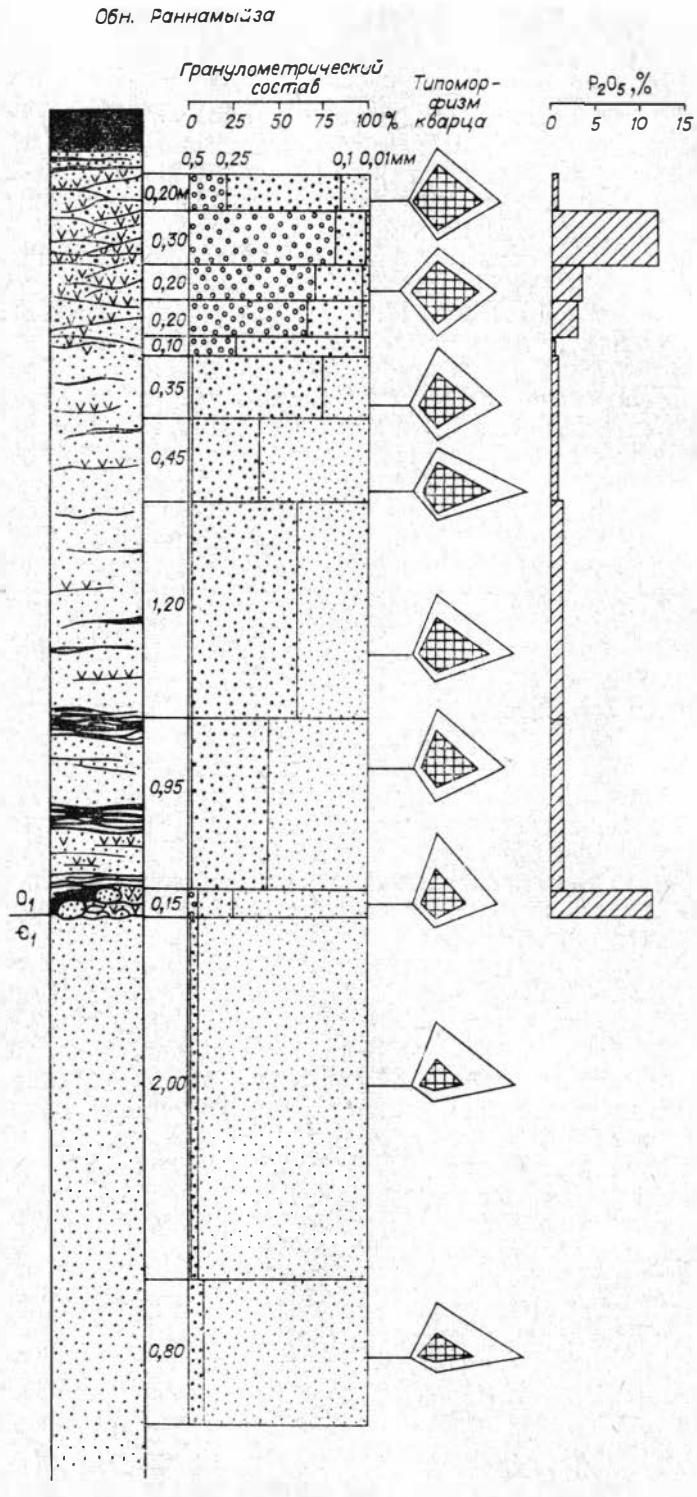
Растворение и коррозия сопровождаются замещением и новообразованием кварца и полевых шпатов. Осаждение из растворов приводит к цементации карбонатами, гипсом, кварцем, фосфатом, гидроокислами железа. Окисление разрушает сульфиды, за счет которых образуются гидроокислы железа и сульфаты. Восстановительная среда в черных аргиллитах и внутри некоторых створок благоприятствует возникновению и сохранению сульфидов.

Створки брахипод среди компонентов пород следует рассматривать особо. В одних случаях они могут быть аутигенными, в других переотложенными, но все они развивались в седиментационную стадию осадконакопления.

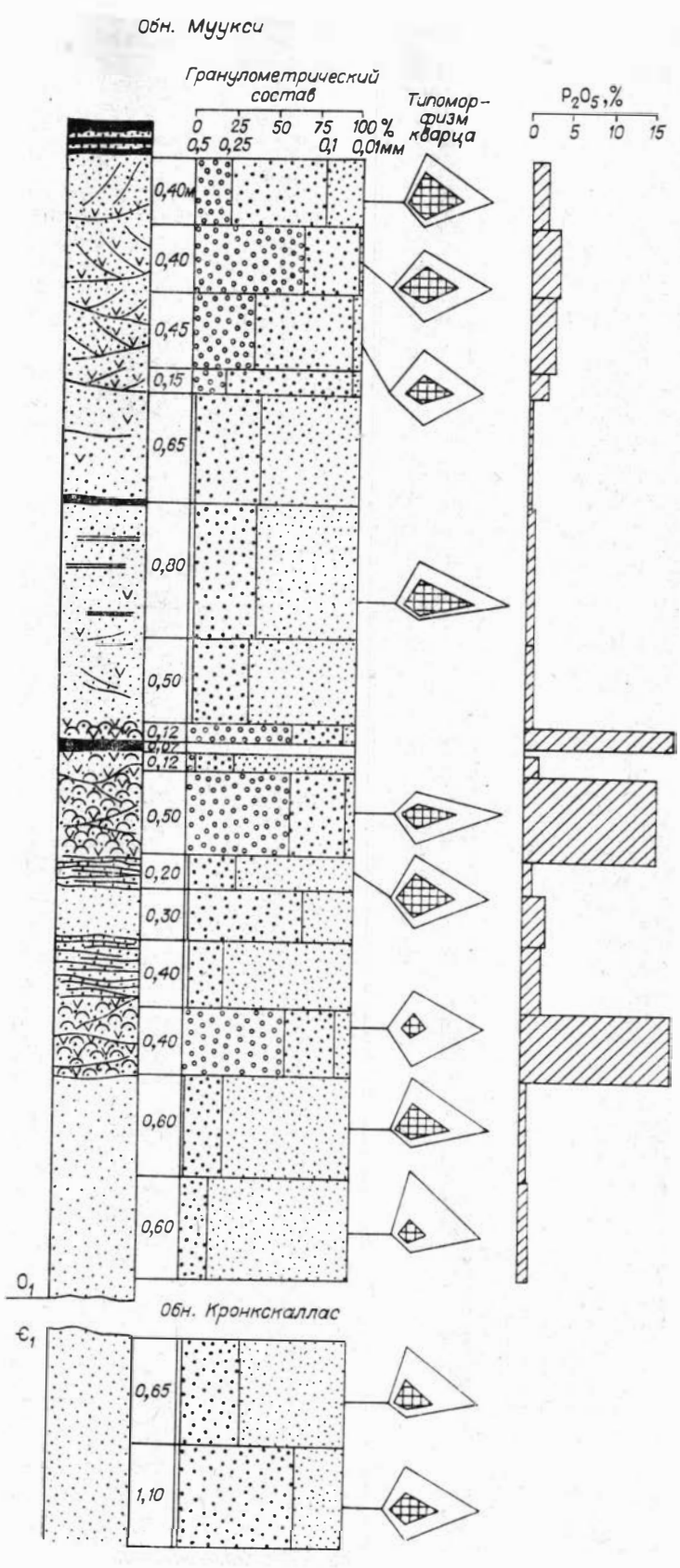
Характер вторичного минералообразования определяется прежде всего кварцевым составом песков и присутствием фосфатных створок брахиопод. В процесах диагенетических преобразований важное значение имеет также карбонатный состав перекрывающих пород.

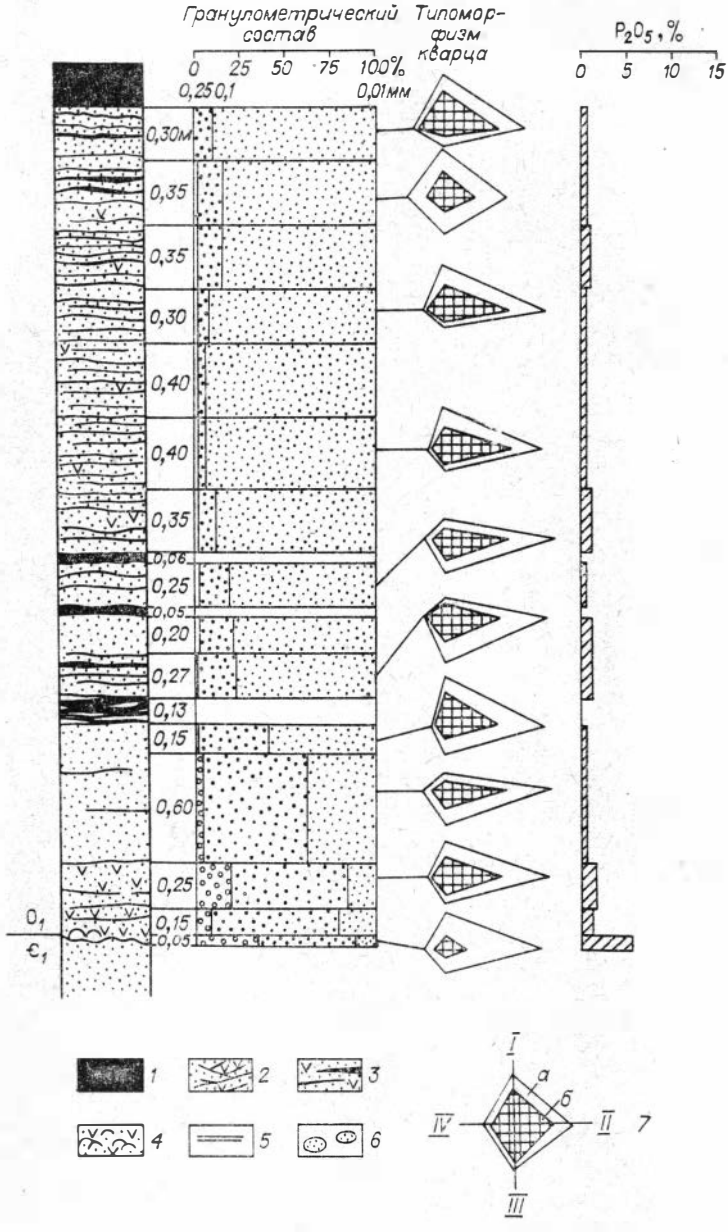
---

[2] Стадии литогенеза даны по Л. В. Пустовалову. Х. А. Вийдинг эту стадию называет катагенетической.




Вторичные изменения пород фосфатоносной толщи находятся в начальной стадии своего развития. На это указывают слабая неравномерная литификация и резко подчиненное значение сцементированных пород, локальное «точечное» развитие вторичного кварца и отсутствие


Обн. Муукси
Гранулометрический состав
0 25 50 75 100 %
0,5 0,25 0,1 0,01мм
Типоморфизм кварца
$P_2O_5$,%
0 5 10 15
0,40м
0,40
0,45
0,15
0,65
0,80
0,50
0,12
0,07
0,12
0,50
0,20
0,30
0,40
0,40
0,60
0,60
$O_1$
Обн. Кронкскаллас
$\epsilon_1$
0,65
1,10




Литолого-минералогическая характеристика ракушечных фосфоритов в разрезах Северной Эстонии.

*1* — граптолитовый аргиллит; *2* — косослоистый кварцевый песчаник с детритом брахиопод; *3* — кварцевый песчаник с прослоями граптолитового аргиллита; *4* — ракушечник («брахиоподовый конгломерат»); *5* — глинистые прослойки; *6* — галька подстилающих кембрийских алевролитов; *7* — типоморфный состав кварца: I — зерна с изометрическими включениями, II — с призматическими или продолговатыми неограненными включениями, III — с игольчатыми включениями, IV — полупрозрачные зерна (*а* — нормальное, *б* — волнистое погасание).

сплошного развития вторичной гидрослюды в глинистых прослоях. Однако процессы вторичного минералообразования в основном оказывают неблагоприятное влияние на промышленные качества фосфоритовых руд. Фосфоритовая руда становится менее качественной из-

за потери фосфора, обогащения железом и цементации карбонатами, главным образом доломитом. Химический состав ее определяется кварцевым составом породы, степенью ее измененности (выветривание, цементация, новообразования и коррозия минералов), количеством фосфатных створок оболид и хемогенного фосфата.

Створки брахиопод находятся в песках преимущественно в виде детрита разной крупности, реже в целом виде, размером до 1—1,5× ×0,7—1 см при толщине 0,1—0,2 см. Наиболее крупные остатки створок скапливаются большей частью по плоскостям напластования средне- и разнозернистых песков. Местами встречаются линзы сплошного ракушечника, состоящие из крупного детрита и целых створок («брахиоподовый конгломерат»). Цвет створок меняется от бледно-желтоватого и светло-коричневого до черного, в зависимости от степени их сохранности, выветрелости и замещения фосфата пиритом, гидроокислами железа, карбонатами, гипсом. Фосфат створок характеризуется высоким светопреломлением ($N=1{,}590$—$1{,}605$), низким двупреломлением и волнистым или одновременным погасанием. Химический состав створок брахиопод определен как фторсодержащий фосфат кальция, минералогически он относится к фторкарбонатапатиту. Дифрактометрически изучено 13 проб створок и проба фосфатной конкреции.

**Химический состав створок из отложений пакерортского горизонта, вес. %**

| Компоненты | Обнажение (№ пробы) | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | Маарду (2066) | Маарду (2050) | Хундикуристик (2119 А) | Вока (2297) | Муукси (2191) |
| $P_2O_5$ | 37,08 | 34,06 | 35,19 | 33,65 | 33,67 |
| $CO_2$ | 3,33 | 3,21 | 3,56 | 3,68 | 3,56 |
| CaO | 45,15 | 47,53 | 46,16 | 48,74 | 49,00 |
| MgO | 0,48 | 0,41 | 0,46 | 0,47 | 0,51 |
| F | 2,43 | 2,72 | 2,02 | 3,28 | 3,04 |
| $SiO_2$ | 1,73 | 2,24 | 4,46 | 0,74 | 2,51 |
| $SO_3$ | 1,09 | 1,38 | 0,77 | 0,94 | 0,62 |
| $Al_2O_3$ | 0,22 | 0,28 | 0,62 | 0,26 | 0,31 |
| $FeS_2$ | 2,66 | 4,25 | 2,63 | 4,23 | 0,38 |
| FeO | 4,40* | 1,03 | 1,35 | 1,42 | 3,83* |
| $Fe_2O_3$ | | 0,08 | 0,00 | 0,60 | |
| $TiO_2$ | 0,08 | 0,07 | 0,08 | 0,08 | 0,11 |
| MnO | 0,15 | 0,08 | 0,14 | 0,26 | 0,11 |
| $Na_2O$ | 0,53 | 0,51 | 0,59 | 0,53 | 0,62 |
| $K_2O$ | 0,02 | 0,04 | 0,04 | 0,03 | 0,04 |
| П. п. п. | 1,41 | 1,81 | 1,89 | 1,53 | 1,89 |
| Сумма I | 98,76 | 99,70 | 99,82 | 100,33 | 99,82 |
| O соотв. F | 1,02 | 1,15 | 0,85 | 1,36 | 0,85 |
| Сумма II | 97,74 | 98,55 | 98,97 | 98,97 | 98,97 |

*) FeO определено вместе с $Fe_2O_3$.

По триплексам на дифрактограммах ($d$=2,789—2,791; 2,697—2,705 и 2,619—2,627 Å) фосфатное вещество как створок, так и конкреций представлено франколитом, возможно, с небольшой примесью курскита (Васильев и др., 1974). Содержание главных компонентов в составе створок практически одинаково во всех анализах: $P_2O_5$—36%, CaO—50%; F—2,6—3,3%. Полные химические анализы створок (см. таблицу) показывают сложность их состава, обусловленную присутствием вторичных минералов, замещающих фосфат (пирит, карбонат, гидроокислы железа), механическими примесями минералов вмещающей породы и изоморфными примесями.

Хемогенный фосфат образует микроскопические участки, рассеянные в песках: оболочки по зернам минералов и по створкам, прожилки в трещинах створок и пород, заполнения пор, псевдоморфозы по неопределимому мелкому детриту, мельчайшие сферолиты. Кроме того, в толще песчаных пород изредка рассеяны фосфатные конкреции, размер которых колеблется около 1—3 см. Соотношение фосфатного цемента и песчаных зерен в конкрециях сильно варьирует, поэтому содержание в них химических компонентов непостоянно ($P_2O_5$ меняется от 8 до 20%).

Окатанные конкреции в виде галек и валунов, встречающиеся на контакте кембрия с ордовиком, отличаются по своей структуре от конкреций, рассеянных в песчаной толще пакерортского горизонта. Детрит в них отсутствует, цементом служит фосфат в виде хорошо развитых крустификационных оболочек по зернам кварца и стенкам пор, а также кальцит, минералы гидроокислов железа и пирит. Соотношение цемента и песчаных зерен резко меняется. Содержание $P_2O_5$ обычно не превышает 11%. Эти конкреции переотложены из пород кембрийского возраста, в которых они установлены, например, в подошве люкатиской свиты (Лоог и др., 1966).

Детальное изучение минерального состава фосфатоносных отложений, в частности распределения по площади и разрезу аутигенных и акцессорных минералов и постседиментационных процессов, представляет не только теоретический интерес. Оно, несомненно, способствует решению вопросов оценки качества и рационального использования ресурсов этого ценного минерального сырья на фосфоритовые руды.

## ЛИТЕРАТУРА


**Васильев В. К., Кашаева Г. М., Ущаповская З. Ф.** Рентгенометрический определитель минералов (класс фосфатов). М., «Наука», 1974, с. 37—53.

**Вийдинг Х. А.** Об интерпретации данных минералогического анализа.— В кн.: Методика и интерпретация минералогических и геохимических исследований. Вильнюс, «Мокслас», 1976, с. 53—59.

**Вийдинг Х. А., Конса М. И.** Учет данных по типоморфным разновидностям минералов терригенных отложений.— В кн.: Методика и интерпретация результатов минералогических и геохимических исследований. Вильнюс, «Мокслас», 1976, с. 60—67.

**Горбунова Л. И.** Постседиментационные изменения фосфоритоносных отложений Прибалтики.— В кн.: Генезис и закономерности размещения фосфоритов. М., «Наука», 1974, с. 78—88.

**Кац М. Я., Симанович И. М.** Кварц кристаллических горных пород.— «Труды ГИН АН СССР», 1974, вып. 259, с. 188.

**Лоог А. Р., Менс К. А., Мююрисепп К. К.** О границе лонтоваской и пиритаской свиты нижнего кембрия Прибалтики.— «Изв. АН ЭстССР. Серия физ.-мат. и техн. наук», 1966, с. 271—276.

**Раудсеп Р. В.** Вещественный состав фосфоритоносных пород месторождения Тоолсе.— «Изв. ЭстССР. Серия Химия, геология», 1975, т. 24, № 2.

# О ВЕЩЕСТВЕННОМ СОСТАВЕ АЛЬБ-СЕНОМАНСКИХ ФОСФОРИТОВ И ВМЕЩАЮЩИХ ПОРОД ЮГО-ЗАПАДА МОСКОВСКОЙ СИНЕКЛИЗЫ И СМЕЖНЫХ РЕГИОНОВ

*Ю. Г. КОПЫСОВ, Л. Н. МИХАЙЛОВА*

*БелНИГРИ, Минск*

Описываемые отложения на востоке Могилевской области БССР и в соседних областях РСФСР на месторождениях Мстиславль, Лобковичи, Сожском, Полпинском, Слободско-Которецком, Подбужском и других, а также в прилежащих районах залегают неглубоко — от нескольких до десятков метров, иногда обнажаясь в долинах рек. Содержание желваков достигает 50—80%, а количество $P_2O_5$ — 6—9%. Продуктивная альб-нижнесеноманская толща имеет мощность в основном от 1 до 20 м, в среднем около 10 м. Она содержит обычно до двух-трех песчано-желваковых слоев мощностью 0,2—1,5 м каждый, а местами один, очень редко два желвачно-плитных слоя (мощность преимущественно около 0,1 м).

Сеноманские желваки серые, коричневые, бурые, альбские — темно-серые до черных. Они плотные, различной степени окатанности (в основном угловато-окатанные) и формы (неправильные, овальные, иногда удлиненные), некоторые с острыми ребрами, часто с шероховатой, бугристой, неровной поверхностью, изредка, особенно альбские, блестящие, гладкие. Размер их обычно 5—20 мм, причем более крупные представлены агрегатными скоплениями мелких желваков, скрепленных преимущественно фосфатным материалом.

Фосфоритовая плита буровато-черная, иногда темно-серая, с редкими белесыми включениями обломков иноцерамов размером до нескольких миллиметров. Состоит из желваков размером обычно до 4—6 см, сцементированных, как и сами конкреции, в основном фосфатным и глинисто-фосфатным веществом с примесью песка. Фосфоритовая плита крепкая, монолитная, особенно ее верхняя часть, с редкими мелкими (от нескольких миллиметров до нескольких сантиметров) более или менее изометричными кавернами и пустотами, внизу учащающимися, иногда удлиненной и неправильной формы. Они выполнены песками, подобными вмещающим, изредка песчаниками разной степени фосфатизации. Верхняя поверхность плиты сравнительно сглаженная, а составляющих ее желваков, обычно частично выступающих вверх из общей массы,— довольно гладкая, матовая, реже блестящая. Конкреции в верхней части плиты преобладают над цементом. Размер их достигает нескольких сантиметров. К подошве за счет уменьшения количества фосфатного вещества плита постепенно переходит в крупные (более 10 см), а затем и мелкие (до нескольких сантиметров) неправильной и причудливой формы агрегатные скопления желваков, внизу до редких и единичных, заключенных в рыхлый песок.

Вмещающие пески зеленовато- и темно-серые, желто-бурые, глауконитово-кварцевые, преимущественно средне-мелкозернистые, с желваками фосфоритов в количестве до 10—30% или без них, в верхах разреза сильноизвестковистые. Альбские пески, как правило, бескарбонатные, более алевритистые и глинистые, темные, до черных, более слюдистые. Состав зерен в фосфоритах обусловлен составом вмещающих песков, причем кластическая часть желваков и плиты отсортирована несколько лучше. Редкие желваки встречаются также в верхнесеноманском и нижнетуронском песчанистом мелу — «сурке», сантон-

кампанской, палеогеновой и даже антропогеновой (особенно аллювиальной и ледниковой) толще. Последняя иногда включает небольшие отторженцы описываемых продуктивных пород.

Фосфориты подразделяются на сильнопесчанистые (по существу представляющие собой песчаники с 50—80% терригенного материала), слабопесчанистые (15—45% терригенного материала), пелитоморфные и оолитово-пелитоморфные (нефосфатного материала до 10%, включая зерна глауконита). Песчанистые фосфориты преобладают. Они мелкозернистые, нередко с примесью как алевритовых, так и более крупных песчаных зерен (до грубозернистых). По составу и соотношению нефосфатного материала выделяются глауконитово-кварцевые (кварца 75—90%, глауконита около 10—15%, единичные зерна полевых шпатов), полевошпатово-глауконитово-кварцевые (кварца до 80%, полевых шпатов до 10%, глауконита до 10%) и кварцево-глауконитовые (кварца 50—65%, глауконита 35—50%). Фосфоритовая плита несет характерные черты желваков. Она песчанистая, глинисто-песчанистая и глинистая. Химический состав изученных фосфоритов (%): $P_2O_5$ — 10—22; $SiO_2$ общ. — 40—57; $SiO_2$ кварц. — до 46; $SiO_2$ аморфн. —2; $Al_2O_3$ — 1,3—2,6; $Fe_2O_3$ — 1,7—4,8; FeO — 0,4; $TiO_2$ — 0,1; CaO — 18,4—28,3; F — 2; Mg — 0,2—0,9; $Na_2O$—0,4; $K_2O$—0,6—0,7; MnO — до 0,1; п. п. п. — 5,1—10,95; $CO_2$ — 3—4,5; $SO_3$ — 1,0—2,3; гигроскопическая влага — 0,5—0,8. Средний химический состав руд и вмещающих пород месторождений Мстиславль и Лобковичи по разновидностям (фосфоритовая плита; желваки с содержанием 5—70% песка; вмещающие пески, содержащие 10—30% желваков; пески с единичными желваками) следующий (%):

| Компоненты | Фосфоритовая плита | Желваки с содержанием 5—70% песка | Вмещающие пески, содержащие 10—30% желваков | Пески с единичными желваками |
|---|---|---|---|---|
| $P_2O_5$ | 14,4 | 7,6 | 3,1 | 0,4 |
| $SiO_2$ | 46,1 | 63,4 | 77,7 | 85,4 |
| $Al_2O_3$ | 1,9 | 2,6 | 3,1 | 3,2 |
| $Fe_2O_3$ | 26,0 | 3,1 | 3,3 | 3,6 |
| CaO | 24,5 | 14,5 | 5,6 | 1,1 |
| MgO | 0,6 | 0,6 | 0,9 | 0,6 |
| П. п. п. | 6,2 | 4,7 | 3,1 | 1,7 |
| Гигроскопическая влага | 0,7 | 0,6 | 0,7 | 0,6 |
| Нерастворимый остаток | 47,4 | 66,3 | 77,6 | 94,3 |

При сухом рассеве желваков выход класса — 1 мм достигает 60%; основная масса материала приходится на песчаные зерна размером 0,1—0,25 мм. Полезный компонент в желваках четко концентрируется в крупных классах (+5 мм — 19,0—12,7%; —5+1 мм — 17,10—10,5%; —1 мм — 3,0—1,5% $P_2O_5$). Средний минеральный состав помолов (при измельчении до —0,074 мм) фосфоритовой плиты и желваков соответственно (%): фосфаты — 25—39 и 15—26, фосфатно-глинистые образования — 5—7 и 3—4, сростки фосфата с глауконитом — 4—7 и 1,5—4, сростки фосфата с кварцем — 0,2—1 и 0,2—1,3, кварц с корочками фосфата — 7—10 и 18—25, кварц — 32—42 и 37—51, глауконит — 7—8 и 3—11, кальцит — от 0 до единичных зерен (ед. з.), до 3—6, пирит и сильно пиритизированные зерна — от ед. з. до 0,5—0,9, гидроокислы

железа и сильно ожелезненные зерна — 0,1—0,8, слюда — ед. з., акцессории — 0,1—0,4. Выделенные центрифугированием в тяжелых жидкостях фосфатные фракции помола — 0,074 мм содержат 29,5—30,5% $P_2O_5$, но при довольно низком (30—40%) извлечении. Фракции (удельного веса +2,80; 2,85, 2,90 и 2,95 г/см³) в сравнении с однотипными фосфатами других месторождений (например, Егорьевского) представлены более мономинеральными фосфатными зернами, содержащими (%): $P_2O_5$ — 26,7—30,7 (среднее 29,3); CaO — 44,8—47,88, MgO — 1,0—1,6; $Al_2O_3$ — 1,39—2,79; $Fe_2O_3$ (общ.) — 1,19—2,18; $CO_2$ — 5,19—7,26; $K_2O$ — 0,16—0,53; $SO_3$ (общ.) — сл.— 0,75; Fe — 2,94—3,6; $H_2O$+органическое вещество — 3,77—4,18.

Во фракциях центрифугального анализа фосфаты представлены зернами округлой, овальной, неопределенной формы, светло- и темно-коричневыми, бурыми, почти до черных, в зависимости от степени загрязненности органикой (различного элементарного состава, аналогичного бурым углям разной степени окисления), гидроокислами железа, глинистым веществом и другими примесями, наблюдающимися в виде скоплений, а чаще в виде пылевидной пропитки (не всегда равномерной и в таких случаях пятнисто окрашивающей цемент в различные коричневые оттенки). Фосфатный материал, попадающий при центрифугировании в легкие фракции (—2,80 г/см³), почти нацело пропитан глинистым и железисто-глинистым веществом, имеет темный цвет, а частью совершенно не просвечивает. В основном в этих фракциях встречены фосфатно-глинистые агрегатные землисто-бурые скопления неопределенной формы и реже слабоокатанные зерна с показателем преломления 1,525. Начиная с удельного веса 2,80 г/см³ и выше, фосфатные зерна становятся все более «чистыми». Мелкие из них светло-коричневые, прозрачные, свободны от глинистых и железисто-глинистых включений, микрозернистого строения, а более крупные — темные. Железисто-глинистый материал загрязняет их избирательно-пятнисто или полосчато. Во фракциях +2,90 г/см³ наряду с частичными железисто-глинистыми включениями отмечено ожелезнение (полосчатое, пятнистое, а во фракциях +2,95 г/см³ нередко сплошное) и пиритизация. В небольшом количестве во фракциях —2,90 г/см³ встречены обломки ракушек, сложенные фосфатом.

Фосфаты в фосфоритах сосредоточены в цементе, слагают небольшое количество свободных зерен, копролитов, единичные шаровидные и овальные остатки фосфатизированных микроорганизмов, обломки раковин, выполняют трещинки в кварце, глауконите. Различаются три основные разновидности фосфатного цемента (изредка алюмофосфатного — см. ниже): изотропная — скрытокристаллическая, микрокристаллическая и радиально-лучистая. Первая разность (с показателем преломления фосфатного вещества 1,600—1,606) встречена во всех фракциях (начиная с удельного веса 2,80 г/см³) в виде самостоятельных зерен и в срастании с радиально-лучистой. Она буровато-коричневая, может преобладать или отсутствовать. Микрокристаллическая разновидность (со средним показателем преломления фосфатов 1,618—1,620) преимущественно светлее — желтоватая и светло-коричневая, хотя встречаются цвета от светло- до буровато-коричневого; концентрируется главным образом во фракции удельного веса 2,90—2,95 г/см³ и свыше 2,95 г/см³. Радиально-лучистая разность (со средним показателем преломления фосфатного вещества 1,600) образует, как правило, светло-коричневые каемки, корочки, оторочки (изредка двойные), прожилки по вышеописанным разновидностям фосфатов (на отдельных участках), на стенках пустот, зернах других минералов, вокруг глинисто-фосфатных микробобовин, органических остатков (толщиной от тысячных до сотых долей миллиметра и более), а иногда выполняет их.

Цемент базальный, крустификационный, реже выполнения, поровый, соприкосновения; тонкодисперсный; в основном слабо раскристаллизованный, почти изотропный, участками микрокристаллический и колломорфный; фосфатного, алюмо-, глинисто-, карбонатно-, участками глауконито-, пирито-, гумусо-, кремнисто (опалово)-фосфатного состава. Крустификационное связующее вещество, содержание которого колеблется очень сильно (от преобладания до отсутствия), сложено радиально-лучистой, а базальное и поровое — изотропной и микрокристаллической разностями фосфата, пятнисто окрашенными в светло- и темно-коричневые оттенки. Фосфатно (местами алюмофосфатно-)-глинистый цемент встречен на отдельных участках нередко в виде аморфных темных микробобовых и гроздьевидных скоплений.

Равномерно и неравномерно распределенное в цементе глинистое, карбонатное, глауконитовое, пиритовое, кремнистое вещество имеет подчиненное значение. Участки, обогащенные глинистым материалом, содержат чешуйки слюд и пропитаны углистым веществом. В цементе альбских фосфоритов этих продуктов обычно больше, чем в сеноманских. Глауконитовое вещество обычно в незначительном количестве выполняет промежутки между зернами кварца, глауконита и полевого шпата. Пирит нередко окислен. Встречен в рассеянных зернах и в виде сплошной массы. Опаловое вещество образует незначительные сгустки. Состав глинистых минералов гидрослюдисто-монтмориллонитовый с примесью каолинита. Участки глинисто-фосфатного цемента местами содержат также мальчайшие включения кварца, глауконита, слюды, пирита (в виде пыли и тонкокристаллического, нередко окисленного), кремнистые радиолярии, спикулы губок (в альбских фосфоритах их несколько больше), кальцитовые, частично фосфатизированные и глауконитизированные кокколитофориды и обломки их, а также обломки фораминифер и иноцерамов. Цемент иногда становится карбонатно-глинисто-фосфатным. В микрозернистой (0,1 мм) массе в некоторых случаях преобладает отмеченная выше кальцитовая органика, и фосфориты приобретают светло-серый цвет; содержание $P_2O_5$ в них понижается до 11,6%. Полости органических остатков выполнены тонкокристаллическим фосфатным веществом с примесью гумусового. Такие кальцитовые остатки, изредка вторичный кальцит, отмечены и в свободных зернах (до 0,5 мм) фосфоритов. Кокколитофориды и их обломки обусловливают известковистость (вверх все более значительную) вмещающих нижнесеноманских песков.

Среди песчанистых фосфоритов выделяются разности с тонкодисперсным базальным и типа выполнения фосфатным, глинисто-фосфатным, карбонатно-глинисто-фосфатным цементом с содержанием $P_2O_5$ 11—18% (в зависимости от количества зернистого материала и состава цемента); количество $P_2O_5$ в разновидностях с крустификационным преимущественно фосфатным цементом около 10%. Кварцево-глауконитовые разности фосфоритов содержат до 9% $P_2O_5$.

Фосфатизированные копролиты присутствуют от единичных зерен до 10%, сложены оптически почти изотропным веществом. Они темно-коричневые, размер их 0,2—0,4 мм, неправильной, овальной и округлой, полуразрушенные — неопределенной формы, нередко, как и остальные фосфаты, окаймлены радиально-лучистой оторочкой. Во всех разностях фосфоритов встречены и фосфатные зерна размером около 0,2 мм (единичные до 0,7 мм), округлые и овальные (обычно составляющие до 5% от всего зернистого материала), буровато-темно-коричневые, как правило, более темные, чем цемент (вероятно, за счет пропитывания органическим и глинистым материалом), или красновато-коричневые (как следствие слабого ожелезнения), изотропные или слабо раскристаллизованные. Местами они довольно сильно кальцитизированы, что затрудняет их диагностику, содержат

мелкие включения органики и пирита, черными пятнышками окрашивающими отдельные участки. Присутствуют также и удлиненные светло-коричневые и светло-серые зернышки, явно органогенные, с радиально-лучистой сферолитовой структурой, отчетливо видимой в скрещенных николях. Фосфатные минералы представлены в основном фторкарбонатапатитом, содержащим 5,19—7,26% $CO_2$, состав которого для одного из рассчитанных образцов удовлетворительно отвечает формуле $Ca_{10}[(PO_4)_{0,73}(CO_3OH_{0,27}]_6 \cdot F_2$, а оптические, рентгеноструктурные и термические параметры типичны для полпинского, егорьевского, вятско-камского фосфатов. Параметры элементарной ячейки: $a_0 = 9{,}33$ (в основном) — 9,34 Å, $c_0 = 6{,}90$ Å. Иногда встречается также незначительная примесь железистых фосфатов типа берауннта — тинтикита.

Местами цемент алюмофосфатный; авторами совместно с В. П. Курочкой такой цемент установлен в Могилевском, Хотимском, Дрибинском, Кричевском, Мстиславльском, Хиславичском и смежных районах, в том числе на месторождениях Мстиславль, Лобковичи и Сожском. Алюмофосфаты представлены аморфными разностями неустановленного состава, вавеллитом, образующим волокнистые кристаллы и радиально-лучистые агрегаты ($Ng = 1{,}552$, $Nm = 1{,}534$, $Np = 1{,}525$; $Ng—Np = 0{,}027$), и волокнистым крандаллитом (псевдовавеллитом). В пробах, содержащих алюмофосфаты, сравнительно низкое количество $P_2O_5$ (5—7%) и очень высокое $Al_2O_3$ — до 30%. Средние количества $Al_2O_3$ — 22%, $P_2O_5$ — 6.5%. Для алюмофосфатов такие соотношения не характерны, и часть $Al_2O_3$ связана, возможно, с аморфными фосфорсодержащими аллофанами.

В тяжелой части некарбонатных мелкопесчаных и алевритовых фракций фосфоритов и песков встречено в среднем до: 70% пирита (марказита), 30% ильменита, 10% лейкоксена, глауконита, 7% гранатов, ставролита, фосфатов, 3—4% рутила, турмалина, дистена, амфиболов, эпидота и цоизита, 1% пироксенов, сидерита, гидроокислов железа, 0,3% монацита, сфена, анатаза, апатита, силлиманита, единичные зерна топаза, андалузита, барита, уваровита, корунда, хромита, магнетита, чешуйки мусковита, биотита, а в легкой части — до 80% кварца, 25% глауконита, 10% полевых шпатов, 2—4% фосфатов, мусковита, глинистых агрегатов, углистых частиц, единичные зерна халцедона, опала, плагиоклазов, чешуйки хлорита и биотита. В альбских отложениях хлорита и слюд, как правило, несколько больше. Относительное количество в прозрачной тяжелой части циркон-рутил-турмалиновой ассоциации превышает дистен-ставролит-силлиманитовую. Концентрация неустойчивых минералов (магнетит, апатит, пироксены, амфиболы, биотит) достигает 4%, а промежуточных по устойчивости к выветриванию (сфен, эпидот, цоизит, гранаты) — 11%. Отношение количеств устойчивых минералов к промежуточным и неустойчивым достигает 6. Коэффициент выветривания — отношение содержания кварца к неустойчивым и слабо устойчивым полевым шпатам, слюдам и хлориту довольно велик — до 8. Для тяжелых минералов этот коэффициент — отношение количеств устойчивых (ильменита, лейкоксена, дистена, ставролита, турмалина, рутила и других, превышающих 80%) к неустойчивым минералам группы эпидота, амфиболам, пироксенам, умеренно устойчивым гранатам еще выше — 27. Основным источником тяжелых минералов была кора выветривания западного склона Воронежской антеклизы.

Рассмотрим предпосылки фосфоритообразования на изученной и соседней территории, основанные на исследовании вещественного состава фосфоритов и составлении серии карт для альб-раннесеноманского времени (литолого-фациальных, палеогеографических, структурных, глубин залегания и мощностей продуктивной толщи, содержаний

в ней фосфоритов, $P_2O_5$ и др.). Устанавливается ряд закономерностей локализации месторождений, залежей, проявлений, перспективных площадей и участков. Продуктивная толща по литологии с учетом микрофауны и каротажа детально расчленена на слои и пачки с четким ритмическим строением, обусловленным чередованием трансгрессивных и регрессивных фаз. Фосфоритные слои двух типов (галечниковый и желваковый, местами переходящий в плитный) занимают строго определенное положение в выделенных ритмах. Первый тип связан с трансгрессивными, а второй — с регрессивными частями ритмов. В местах перемывов осадка, частичных, а иногда и полных размывов межрудных песков бедные фосфоритные слои нередко сливаются в 1—3 более богатые и образуют фосфоритные горизонты, объединяющиеся в фосфоритные серии. С ними обычно и связаны месторождения и проявления.

На упомянутых картах, а также профилях отчетливо вырисовывается структурный план изученной территории. Накопление и размещение фосфоритов контролировалось характером развития основных структур — юго-западного крыла Воронежской антеклизы и юго-восточного Оршанской впадины, осложненных элементами типа структурных террас, а в краевых частях последних — узкими грядообразными конседиментационными поднятиями, уступами типа флексур и образованными при морской абразии и подводной эрозии локальными плоскими возвышенностями. Этим возвышенностям и грядообразным поднятиям свойственно указанное выше сближение в разрезе фосфоритных горизонтов и слоев, а последним формам — также увеличение продуктивности и формирование относительно богатых руд. Основные залежи тяготеют к склонам эрозионных (Черно-Натопинская, Сожская, Проньская, Днепровская, Угринская, Дисненская и другие депрессии) или структурных (Брянско-Рославльский прогиб и др.) понижений II—III порядков. Здесь, кроме рассеянных конкреций, встречаются один — три, изредка до пяти сближенных на расстоянии от 1 до 4 м песчано-желваковых слоев, а иногда фосфоритная плита. Образование этих слоев обусловлено, по-видимому, сгруженностью раннедиагенетических стяжений при перемыве осадков в периоды усиления гидродинамической активности в зонах интенсивных донных течений. На это указывают эрозии поверхности, на которой скапливались желваки, их окатанность, ориентация обычно по длинной оси вдоль плоскости напластования, а также более высокая сортировка песчаных зерен и стабильность ее коэффициента в песчано-желваковых слоях по сравнению с вмещающими породами. Зоны повышенного фосфатонакопления приурочены к определенным формам палеорельефа, оконтуривающимся изолиниями возрастающих содержаний $P_2O_5$ в руде и (или) продуктивной толще. Такими формами являются, например, структурные террасы, осложненные впадинами преимущественно субмеридионального простирания, к которым были приурочены русла палеорек, существовавших в периоды регрессий. Разное по интенсивности фосфоритообразование происходило на большей части поверхности террас в пределах положительных форм рельефа. Палеорусла были местом сгружения галек и конкреций фосфоритов в стадию трансгрессии с образованием галечника заполнения.

На рассматриваемой территории наиболее значительным был альб-нижнесеноманский этап фосфоритообразования, отложения которого представлены, как правило, четырьмя различного размера циклами осадконакопления, приуроченными по степени уменьшения продуктивности к нижней некарбонатной, средней известковистой, верхней сильнокарбонатной частям нижнесеноманской толщи и неизвестковистой альбской. Большая часть желваков формировалась в трансгрессивные этапы и сохранялась на месте образования или в палеоруслах вблизи

их. Редкие желваки в то же время встречены во вторичном залегании среди не свойственных для их образования высококарбонатных пород инфранеритовой зоны шельфа и более глубоководных областей (верхнесеноманский и нижнетуронский песчанистый мел, высококарбонатные базальные прослои верхнеконьякского, нижнесантонского и других подъярусов). Появление их здесь обусловлено размывом пляжевых зон поднимающегося шельфа и последующим переотложением желваков донными течениями регрессирующего моря в более глубоководные районы шельфа, берегового склона и даже в зону открытого моря. Это доказывается сортировкой, окатанностью желваков и хорошо выраженными явлениями «твердого дна» в базальных горизонтах, указывающими на перемывание незатвердевшего осадка донными течениями. С другой стороны, близость морфологии, структуры и состава фосфатов в изученных фосфоритах разного возраста свидетельствует об идентичности их генезиса на указанных стратиграфических уровнях, а возможно, и в более широком стратиграфическом интервале.

Месторождения и проявления связаны в основном с трансгрессивными песчаными образованиями верхней части эпинеритовой зоны альб-нижнесеноманского бассейна, прослеживающимися с перерывами (преимущественно в местах глубоких эрозионных врезов) субмеридиональной полосой шириной от 170—100 км к северу от Севска — Брянска — Рогнедино — Сещи — Рославля — Кричева — Черикова — Славгорода — Быхова. Южнее этой линии в альб-сеноманских, реже в менее сохранившихся осадках трансгрессивных циклов более молодых горизонтов желваки практического значения не имеют. Промышленное фосфатообразование приурочено к наиболее активному этапу обширной альб-сеноманской трансгрессии. Ее прибрежные осадки сохранились полнее таковых из отложений более молодых седиментационных циклов. Определить характер, интенсивность и условия фосфатонакопления после сеномана весьма трудно: прибрежные турон-маастрихтские осадки очень сильно размыты и отсутствуют либо представлены маломощными локальными останцами.

Наибольшая (до промышленной) фосфатизация приурочена и к осадкам поступательного трансгрессивного цикла седиментации. Базальные слои регрессирующих серий, прослеживающиеся на большей территории, как правило, отличаются малой мощностью, незначительной концентрацией фосфоритов и обычно представляют меньший практический интерес.

Фосфориты приурочены преимущественно к терригенно-глауконитовым литологическим комплексам, сложенным мелкозернистыми глауконитово-кварцевыми песками, обычно хорошо отсортированными, а также к терригенно-глауконитово-карбонатным комплексам. Относительно богатые руды местами свойственны также базальному сеноманскому слою. Фосфоритоносность разно- и грубозернистых песков, иногда содержащих гравий, а также тонкозернистых и алевритистых, как правило, значительно ниже, чем мелкозернистых.

Фосфаты концентрировались, по-видимому, в верхней части эпинеритовой зоны шельфа, параллельной северной окраине альб-сеноманского эпиконтинентального бассейна Восточно-Европейской платформы. Небольшая глубина их накопления подтверждается довольно значительным количеством обуглившихся растительных остатков и присутствием в фосфоритах и вмещающих породах скелетных обломков кремнеорганизмов (радиолярии, силикофлагеллаты, губки и др.). Наличие зубов и чешуи рыб, копролитов, кокколитофорид, фораминифер, иноцерамов, губок и их обломков, а также микробобовое строение фосфатного цемента на отдельных участках указывают на до-

вольно спокойную гидродинамическую обстановку, теплый климат, нормальную соленость среды седиментации фосфатоносных илов. Эти осадки, как можно думать, были приурочены к зоне интенсивного водообмена и смешения речных и подземных вод суши с глубинными водами открытого моря, обогащенными органическим веществом, $P_2O_5$ и другими биогенными элементами. Поверхностный слой воды в ней отличался пышным развитием фито- и зоопланктона, а в конце сеномана — также нанопланктона, рыб, и другой фауны. Продукты ихтиофауны и флоры, поступавшие в осадок, обогащали илы фосфором. В зоне образования фосфоритов на внутренний шельф действовали приливно-отливные и вдольбереговые донные прибрежные движения вод, сравнительно несильные, так как зернистый материал фосфоритов и вмещающие пески довольно отсортированы. Фоссилизация органических остатков сопровождалась появлением вокруг наиболее крупных их обломков гелевидных сгустков фосфатного вещества, заполнявшего (нередко в смеси с опалом и другими примесями) полости и поры вмещающих илов. Фосфатные стяжения в процессе своего роста захватывали обломочный материал, аутигенные зерна (глауконита, вторичного кальцита и др.), раковины фораминифер, спикулы кальцитовых и кремнистых губок, радиолярий, обломки их, кокколитофорид и других органических остатков, сохранившиеся в результате фосфатной консервации намного лучше, чем в рыхлых исходных илах. Однородное строение желваков свидетельствует о непрерывном, равномерном поступлении фосфора к гелевидным сгусткам.

Присутствие органики и пирита в фосфоритах и фосфоритоносных отложениях указывает на восстановительные условия среды их диагенетических превращений. Значительное развитие в верхней части продуктивной толщи, а главным образом над нею кокколитофорид и других кальцитовых организмов свидетельствует, что, несмотря на восстановительную обстановку, газовый режим придонных и иловых вод благодаря хорошей аэрации, обусловленной небольшой глубиной бассейна, существенно не отклоняется от нормального. По мере литификации осадка фосфатные сгустки постепенно твердели.

Преобладающая часть фосфатов, выделенных из фосфоритов, слабо раскристаллизована. Раскристаллизованность фосфатов наилучшая в фосфоритах, выведенных в зону выветривания; структура фосфатных минералов здесь приближается к радиально-лучистой. Выход альб-нижнесеноманских отложений в зону гипергенеза привел к растворению, выщелачиванию фосфатов и к последующей миграции фосфора в более глубокие горизонты. Здесь вторичные фосфатные минералы инкрустировали первичные зерна и желваки фосфоритов или цементировали их в конгломератовидные агрегаты и плиту. Вблизи поверхности наблюдается резкое снижение концентрации $P_2O_5$, уменьшение количества рассеянных диагенетических фосфоритных желваков и преимущественно терригенный их состав. Одновременно в зоне гипергенеза проходило и формирование алюмофосфатов. Судя по характеру инкрустации, числу каемок, гипергенное перераспределение фосфора протекало крайне неравномерно, с существенными перерывами и, возможно, продолжается и сейчас. Однако максимальное растворение, вынос и переотложение фосфатов в более глубокие горизонты происходили в более раннее время.

Описанные фосфориты и вмещающие породы по минералогическим, петрографическим, геохимическим, структурным и текстурным признакам в основном подобны одновозрастным отложениям соседних регионов Восточно-Европейской платформы.

# АЛЬБ-САНТОНСКИЕ ФОСФОРИТЫ СЕВЕРО-ВОСТОЧНОГО СКЛОНА ВОРОНЕЖСКОЙ АНТЕКЛИЗЫ, ИХ ВЕЩЕСТВЕННЫЙ СОСТАВ, РАСПРОСТРАНЕНИЕ И ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ

*В. И. БЕЛЯЕВ, Н. П. ХОЖАИНОВ*

*Воронежский госуниверситет*

На северо-восточном склоне Воронежской антеклизы фосфориты широко распространены в отложениях нижнего и верхнего мела. По керну скважин в основании песчано-глинистых толщ валанжина, баррема и апта залегают маломощные фосфоритовые горизонты или рассеянные фосфориты, представленные мелкими гальками фосфатизированных пелеципод и аммонитов. Наибольшее развитие фосфориты получили в альбском, сеноманском и сантонском ярусах, где нередко образуют месторождения и проявления, представляющие промышленный интерес.

В среднем альбе фосфоритоносна верхняя часть разреза, где имеются два прослоя мощностью 0,1—0,8 м крупных песчаных стяжений неперемещенных диагенетических фосфоритов с нечеткими очертаниями, тяготеющих к грубым по зернистости мелководно-морским пескам. Фосфориты распространены неповсеместно; они отсутствуют в мелкозернисто-глинистых отложениях более глубоководных фаций.

В верхнем альбе наиболее фосфоритоносна нижняя (трансгрессивная) пачка глауконитово-кварцевых песков мощностью от 2,6 до 15,8 м. Перемытые и незначительно перемещенные галечные и желваковые фосфориты слагают многочисленные (до 14) прослои, горизонты, в том числе базальный в основании разреза и «плиту» мощностью 0,01—1,0 м. В промежутках между ними в песчаных отложениях в виде отдельных рассеянных желваков встречаются фосфориты, залегающие in situ. По структурно-текстурным особенностям пород этой пачки, морфологическому облику, характеру распределения и изменения различных типов фосфоритов в разрезе в пределах верхнеальбского прибрежно- и мелководно-морского палеобассейна выделяются четыре литолого-фациальные зоны, отражающие различный гидродинамический режим осадконакопления и закономерно сменяющие друг друга по площади.

В сеноманском ярусе фосфоритоносной является верхняя, так называемая продуктивная толща мощностью 1,1—14,4 м. В основании ее залегает песчано-гравийный горизонт мощностью 0,1—0,3 м, где фосфориты представлены переотложенными мелкими желваками, галькой и фосфатизированными позвонками рыб и зубов акул («акулий горизонт»). В самой «продуктивной» толще, в глауконитово-кварцевых песках, обогащенных титано-циркониевыми минералами, фосфоритами сложены 3—4 горизонта мощностью 0,05—0,3 м, где фосфориты представлены слабоокатанными желваками или находятся в рассеянном состоянии. Отложения «продуктивной» толщи, для которой по различным признакам установлено пять зон, накапливались в прибрежно- и мелководно-морских условиях с различным гидродинамическим режимом осадконакопления. Мелководно-морская зона отличается повышенной фосфоритоносностью, хотя резких различий, по сравнению с верхнеальбскими отложениями, в распространении фосфоритов не наблюдается. Верхняя часть сеноманской толщи уничтожена в предсантонское время и во время нижнесантонской трансгрессии.

В единичных эрозионных останцах турон-коньякских отложений фосфориты представлены редкими рассеянными гальками и желваками.

Слагающая основание нижнесантонского разреза фосфоритоносная

пачка представляет собой четко выраженный и повсеместно распространенный горизонт мощностью 0,1—0,5 м, состоящий в значительной степени из перемытых и переотложенных сеноманских и туронских галечных и желваковых фосфоритов, а также псевдоморфоз по органическим остаткам, главным образом по губкам («губковый» горизонт). Образование нижнесантонской фосфоритоносной пачки, для которой выделено две фациальные зоны, происходило в обстановке активных течений и волнений морского побережья, а также в мелководно-морских условиях умеренного гидродинамического режима нижнесантонской трансгрессии.

Таким образом, в разрезе меловых отложений северо-восточного склона Воронежской антеклизы насчитывается до 28 различных горизонтов фосфоритов, отражающих перерывы в осадконакоплении, внутрибассейновые перемывы и обстановки образования неперемещенных диагенетических фосфоритов.

Морфологически все меловые фосфориты представлены конкрециями различной формы и степени обработки и псевдоморфозами по органическим остаткам с выделением следующих типов: 1) галечные фосфориты — конкреции с хорошо обработанной гладкой поверхностью различных размеров, часто округлые, нередко эллипсовидные, реже сплюснутые; распространены главным образом в основании верхнего альба и нижнего сантона; 2) желваковые фосфориты — конкреции со слабо обработанной и необработанной шероховатой поверхностью самых различных размеров и причудливых форм — округлые, неправильные, веретенообразные, фигурные и т. д.; желваковые фосфориты отмечаются практически во всех отложениях меловой системы; 3) псевдоморфозы по органическим остаткам — зубам и позвонкам акул и рыб, фосфатизированные ежи, губки и т. д., распространенные в основании сеноманских и нижнесантонских отложений.

По соотношению фосфатной и нефосфатной частей, структурно-текстурным особенностям цемента, размерности и составу нефосфатного материала среди меловых фосфоритов исследуемой территории выделено 11 разновидностей (4 — в альбских, 5 — в сеноманских, 2 — в сантонских), которые в целом укладываются в петрографические глинистые, глинисто-песчанистые и песчанистые типы. Глинистые фосфориты морфологически представлены гальками в базальных горизонтах верхнего альба и нижнего сантона. Основным минералом в них является изотропный и микрокристаллический фосфат (до 80%), в котором в виде примеси рассеяны тонкие зерна кварца, чешуйки гидратированных слюд, глауконит, глинистый материал, опал, пирит и единичные зерна морденита. Фосфат нередко состоит из многочисленных органических остатков, преимущественно фораминифер. Глинисто-песчанистые фосфориты морфологически представлены желваками нижнего сантона и состоят из фосфатного цемента (до 70%), кварца, глауконита, минералов тяжелой фракции, опала, пирита и др. Изотропный и микрокристаллический фосфат с большим количеством трещин синерезиса образует цемент базального типа полной цементации. Одной из особенностей глинисто-песчанистых фосфоритов является присутствие в них аутигенного кремнезема в виде остатков радиолярий и спикул губок, сложенных опалом, а также в виде кремнисто-фосфатной тонкодисперсной смеси. Песчанистые фосфориты наиболее широко распространены в альбских и сеноманских отложениях и морфологически представлены желваковыми разностями. В их составе принимают участие изотропный, микрокристаллический и радиально-лучистый фосфаты (до 40—50%), образующие цементы выполнения и порово-пленочного типа неполной цементации и комплекс разнообразных нефосфатных терригенно-аутигенных минералов. Во всех фосфоритах изотропный и микрокристаллический фосфаты, образуя колломорфно-сгустковые уча-

стки и метасоматически замещая остатки микроорганики, представляют собой первую стадию выделения фосфатов в карбонатно-глинисто-песчаных илах; радиально-лучистый — вторую, в условиях свободного роста кристаллов в межзерновом пространстве, что соответствует стадийности, установленной для желваковых фосфоритов Г. И. Бушинским (1954) и В. А. Поляниным (1969). В переотложенных песчанистых фосфоритах нередко наблюдаются структуры нарастания, отражающие сложный многостадийный процесс образования фосфоритов.

С целью изучения минералогической природы фосфатного вещества наиболее чистые мономинеральные модификации различных фосфатов были подвергнуты химическому, рентгеновскому и электронно-микроскопическому исследованиям. На основании полных химических анализов, их интерпретации по графическому методу А. С. Смирнова (1972) и пересчету на кристаллохимические формулы представляется возможным установить, что в составе исследуемых фосфоритов участвуют два минерала из группы фторкарбонатгидроксилапатита. Первый (показатель преломления 1,615; уд. вес. $>2,5<3,5$) развивается по органическим остаткам (фосфатизированные зубы акул, позвонки, кости и т. д). Он близок к «франколиту» Г. И. Бушинского и отвечает седиментационным фосфатам А. И. Смирнова. Второй (показатель преломления 1,5—1,610; уд. вес 2,9—3,0) слагает раскристаллизованные и изотропные фосфаты цемента и отвечает «курскиту» Г. И. Бушинского и диагенетическим фосфатам А. И. Смирнова. Рентгеновскими исследованиями установлено, что фосфаты всех модификаций имеют апатитоподобную решетку. Электронно-микроскопические исследования показали, что изотропные и микрокристаллические разности фосфатов слагаются микрокристаллами и агрегатами шестиугольной таблитчатой формы размером 0,1—1,0 μ. Для микрокристаллов, слагающих радиально-лучистые фосфаты, характерны игловидно-вытянутые очертания.

Распределение основных химических компонентов в изученных фосфоритах определяется петрографическими особенностями их строения, что в свою очередь зависит от физико-химических условий формирования фосфоритовых конкреций. Повышенные содержания $P_2O_5$ и CaO и относительно незначительные количества нерастворимого остатка наблюдаются в глинистых ($P_2O_5$ — ср. 27%; CaO — ср. 38,4%; н. о. — ср. 20%) и глинисто-песчаных ($P_2O_5$ — ср. 22,7%; CaO — ср. 35,2%; н. о. — 28,9%) типах. В песчанистых фосфоритах содержание $P_2O_5$ не превышает 18% (CaO не более 30%) при значительных количествах нерастворимого остатка (35—70%). Полуторные окислы свидетельствуют о наличии в фосфоритах в различных количествах главным образом глауконита и глинистых минералов. Распределение $Fe_2O_3$ (0,64—5,58%) и $Al_2O_3$ (0,42—10,1%) по типам фосфоритов обнаруживает обратную тенденцию по отношению к поведению $P_2O_5$ и CaO. CaO, $CO_2$ (0,59—3,52%), F (0,6—3,0%) находятся в соотношениях, отвечающих их содержанию в «курските». Остальные компоненты ($K_2O$, $Na_2O$, MgO, $SO_3$ и др.) содержатся в незначительных количествах и, как и нерастворимый остаток, отражают состав нефосфатных примесей.

Геологическая интерпретация имеющихся данных по распространению фосфоритов и их вещественному составу позволяет сделать некоторые выводы об их условиях образования в пределах северо-восточного склона Воронежской антеклизы.

Литологический состав и положение фосфоритоносных отложений и фосфоритов в стратиграфической колонке свидетельствуют об их приуроченности к определенным частям разреза или стадиям развития бассейна седиментации. Образование фосфоритоносных отложений и фосфоритов связано как с регрессивной (среднеальбский подъярус), так и с трансгрессивной (верхнеальбский и нижнесантонский подъярусы) фазой. Трансгрессивные фазы наиболее фосфоритоносны. Среди

фосфоритных колонок изучаемых отложений преобладают разрезы, характеризующие непосредственную связь образования фосфоритовых горизонтов с перерывами в осадконакоплении (первый тип по Б. М. Гиммельфарбу, 1969). Вместе с тем фосфоритоносность во многом зависит от характера и длительности перерывов. Фосфоритовые горизонты, образовавшиеся при внутриформационных перерывах, морфологически не выдержаны, прерывисты, фациально замещаются нефосфатными отложениями (среднеальбские, альб-сеноманские и сеноманские). В противоположность им фосфоритовые горизонты, связанные с межформационными перерывами, выдержаны по площади, фациально изменчивы значительно меньше и наиболее продуктивны (верхнеальбские, нижнесантонские).

Выделенные морфологические и литологические типы фосфоритов отвечают различным зонам фосфатонакопления, находятся в тесной связи с составом вмещающих пород и закономерно изменяются по простиранию.

В прибрежно- и мелководно-морских фациях с активной гидродинамической обстановкой преобладающим морфологическим типом являются гальки и желваки, образующие многочисленные прослои и горизонты в относительно грубозернистых песчаных отложениях. Внешний облик фосфоритов, а также различия в вещественном составе вмещающих пород и нефосфатной части фосфоритов, послойное распределение мелкогалечных и желваковых разностей, структурно-текстурные особенности вмещающих пород свидетельствуют о переотложенном залегании фосфоритов и неоднократном их перемыве преимущественно на месте своего первичного образования. Наиболее ярко эта закономерность проявилась при формировании песчано-глауконитовой пачки верхнего альба и основания нижнего сантона. Фациальные условия осадконакопления менялись по латерали, что отразилось на изменении морфологических типов фосфоритов. В мелководно-морских глинисто-алевритовых отложениях, образовавшихся в условиях слабой и попеременной гидродинамической обстановки, практически исчезают галечные фосфориты, преобладающим типом становятся рассеянные единичные желваки или маломощные желваковые прослои. Общее число фосфоритовых горизонтов и слоев и их продуктивность уменьшается, а мощность нефосфатных прослоев увеличивается. Относительно глубоководные фации со слабым гидродинамическим режимом практически бесфосфатны.

Вещественный состав фосфоритов во многом определяется гидродинамическим режимом, отражающимся в структуре терригенных осадков, в которых протекают процессы диагенетического перераспределения компонентов с образованием конкреций. В наиболее илистых глинисто-алевритово-карбонатных осадках образовывались фосфоритовые конкреции глинистого типа. Такие илы существовали скорее всего в отрицательных формах подводного рельефа в условиях относительного затишья, отсутствия интенсивных придонных течений. С другой стороны, песчанистые фосфориты формировались в более грубых, в том числе среднезернистых осадках, образовавшихся в активной гидродинамической среде в самых разнообразных формах подводного рельефа. По количественным отношениям песчанистые фосфориты резко преобладают над глинистыми. Изменение гидродинамического режима в плане и во времени приводит к последующему механическому перераспределению и переотложению фосфоритовых конкреций и сгружению их в прослои и горизонты, длительность формирования которых определяет их продуктивность. В случае многократного перемыва и последующей цементации галечно-желвакового материала происходит формирование «плиты» и различных конгломератов (нижний сантон).

Подводя итог изложенному, можно сделать вывод о том, что ве-

щественный состав фосфоритов и продуктивность фосфоритоносных отложений обусловливаются многими факторами (не рассматривая способа выпадения фосфатов в осадок): приуроченностью к трансгрессивным и регрессивным частям разреза, перерывам, прибрежно- или мелководно-морской фациальной принадлежностью, длительностью формирования горизонтов и т. д., среди которых гидродинамической фактор является одним из определяющих как качественную, так и количественную сторону фосфатного рудообразования.

### ЛИТЕРАТУРА

**Бушинский Г. И.** Литология меловых отложений Днепровско-Донецкой впадины. М., Изд-во АН СССР, 1954. 306 с. (Тр. ГИН, вып. 156).

**Гиммельфарб Б. М.** Закономерности размещения месторождений фосфоритов СССР и их генетическая классификация. М., «Недра», 1965. 306 с.

**Полянин В. А.** Характеристика конкреций фосфоритов и закономерности их состава.— В кн.: Фосфориты Среднего Поволжья. Казань, изд. Казанского ун-та, 1969, с. 107—141.

**Смирнов А. И.** Вещественный состав и условия формирования основных типов фосфоритов. М., «Недра», 1972. 195 с. (Тр. ГИГХС, вып. 14).

## ФОСФОРИТЫ КОРЫ ВЫВЕТРИВАНИЯ КАРБОНАТНЫХ ПОРОД ПОЗДНЕГО МЕЛА ВОРОНЕЖСКОЙ АНТЕКЛИЗЫ

*Б. В. АСКОЧЕНСКИЙ, В. П. СЕМЕНОВ, В. Н. СЕЛЕЗНЕВ*

*Воронежский госуниверситет*

Карбонатные породы позднего мела в пределах Воронежской антеклизы на водораздельных поверхностях кверху постепенно переходят в зеленовато-бурые листовато-чешуйчатые глины, имеющие мощность от 10—15 см до 1,5, реже 2,5 м. Как установлено, глины представляют остаточный продукт выветривания мергелей или мела (Аскоченский, Семенов, 1973). В нижней части слоя глины ожелезнены и содержат невыдержанные в разрезе и в плане быстро выклинивающиеся пластообразные тела и гнезда нежелваковых фосфоритов, связанных с вмещающими породами постепенным переходом. Обычно мощность фосфоритов не превышает нескольких сантиметров и только в зонах, где кора выветривания погружена в полости мелового карста, она возрастает до 0,2—0,3, реже до 0,5—0,8 м.

В районе Стойленского месторождения железных руд КМА наблюдается трещинный тип фосфатонакопления. Некоторые трещины в мергелях сантона оказываются «затомпонированными» рыхлым глинисто-фосфатным материалом, имеющим резкий контакт вдоль плоскости отдельности, оттененный бордюром ожелезнения.

По внешним признакам можно выделить такие разновидности фосфоритов: каолиноподобные (плотные и рыхлые), опоковидные и песчаные; по цвету: белые, серые, палевые и бурые.

Следует сказать, что подобной классификации придерживались и другие исследователи, изучавшие фосфориты так называемого хоперского горизонта (Зонов, Петракович, 1934; Курман, 1941; Платонов, 1958; и др.).

По текстурным признакам обычно выделяются однородные и псевдослоистые (полосчатые) разновидности. Последние обусловлены наличием быстро выклинивающихся тонких глинистых линзочек и слойков.

Таблица 1

**Химический состав нежелваковых фосфоритов коры выветривания карбонатных пород позднего мела из окрестностей г. Калача, вес. %**

| № обр. | Вид фосфорита (место отбора) | $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | $Fe_2O_3$ | $TiO_2$ | $MnO_2$ | $P_2O_5$ | CaO | MgO | F | $CO_2$ | $H_2O$ | П.п.п. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 91 | Каолиноподобный (овраг Криничный) . . . . | 1,12 | 0,65 | 3,36 | 0,04 | 0,07 | 32,45 | 49,24 | Не опр. | 2,4 | 3,63 | 0,72 | 4,55 |
| 128 | Опоковидный (с. Никольское) . . . . . | 9,8 | 2,18 | 4,97 | 0,72 | 0,15 | 27,70 | 43,21 | 2,82 | 0,65 | Не опр. | 1,33 | 7,20 |

Наибольшим распространением пользуются каолиноподобные фосфориты. В свежем состоянии они представляют собой мягкую глиноподобную породу с полураковистым изломом, которая при высыхании светлеет и растрескивается на остроугольные отдельности. В воде фосфорит распадается на тонкочешуйчатую или гелевидную массу. Твердость каолиноподобных фосфоритов от 1 до 3. Опоковидные фосфориты встречаются реже. Для них характерны большая твердость (3—4) и четкий раковистый излом. Песчанистые фосфориты, развитые на востоке района, приурочены к коре выветривания песчано-карбонатных пород сеноманского возраста.

Фосфориты часто ассоциируют с бурыми железняками, образуя разнообразные промежуточные разности. Ожелезнение фосфоритов носит характер метасоматического замещения и часто приводит к образованию фосфорного железняка, в котором фосфорит в виде буроватых ядер сохраняется только в центре рудных жеод.

Органические остатки в фосфоритах крайне редки. Тем не менее из окрестностей Калача нами были найдены псевдоморфно замещенные железистым фосфатом довольно хорошей сохранности *Belemnitella praecursor* и раковина *Spondylus*, а под электронным микроскопом иногда прослеживаются фрагменты кокколитофорид плохой сохранности.

Под микроскопом видно, что фосфатное вещество рассматриваемых фосфоритов имеет коломорфное или метаколлоидное (скрытокристаллическое) строение. Оно полуизотропно при параллельных николях, а иногда слабо интерферирует в светло-серых или желтовато-серых тонах. Показатель преломления его $N_{ср}$ = 1,600—1,625. Характерно очень тонкое срастание фосфата с глинистыми агрегатами.

В опоковидных фосфоритах около с. Никольское Калачеевского района, слагающих небольшие гнезда (3—6 см) в зеленоватых глинах, под микроскопом заметно радиально-лучистое строение комочков фосфата, имеющих размеры менее 0,05 мм. Ядро сферолитов сложено, по-видимому, кремнистым веществом.

Содержание алевритовых частиц в фосфоритах не выходит за пределы содержания в породах, которые их вмещают. Содержание кварца в каолиноподобных фосфоритах, развитых на писчем мелу турона, едва достигает 2%, а в фосфоритах, тяготеющих к песчанистому мелу сеномана, возрастает до 18—29%.

Произведенный нами расчет химического состава каолиноподобного фосфорита из оврага Криничный, севернее Калача, позволяет

вывести формулу $Ca_{10}(P_{5,2}, C_{0,9}, O_{23,4})(F_{1,2}, OH_{0,5})$, которая дает основание относить фосфорит к относительно низкофтористому гидроксилсодержащему фосфату.

Об этом же свидетельствуют результаты рентгеноструктурного анализа и данные химического состава фосфорита из оврага Криничный. На кривой инфракрасной спектроскопии фиксируются рефлексы на частотах: 470, 565, 610, 1030, 1105, 1420, 1440 $см^{-1}$, характеризующие карбонатгидроксилфторапатитовый тип фосфата (рис. 1).

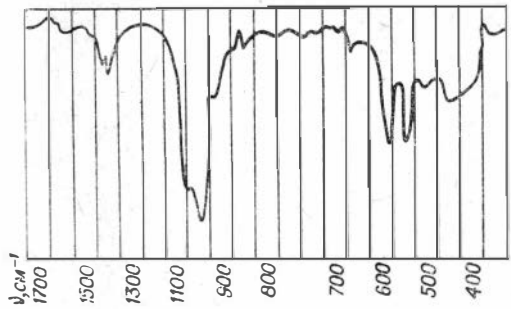



*Рис. 1.* Кривая инфракрасной спектроскопии фосфорита из оврага Криничный.

Химический состав фосфоритов приведен в табл. 1.

При повышении содержания $P_2O_5$ в фосфоритах увеличивается CaO F и уменьшается $SiO_2$ и $Al_2O_3$. Первые два компонента входят в состав фосфата, и их увеличение закономерно. Уменьшение вторых, очевидно, связано с метасоматическим характером замещения фосфатом глинистого материала. Иногда наблюдается обратная тенденция: с повышением содержания $P_2O_5$ увеличивается $Al_2O_3$, что, как установлено, связано с присутствием в фосфоритах каолинита, галлуазита, аллофана, а возможно, и алюмофосфата. Постоянно присутствие $H_2O$. Интересен состав микроэлементов фосфорита в обнажении коры выветривания около д. Львов Бутурлиновского района. Здесь обращает на себя внимание высокое содержание иттрия (до 0,1%), стронция (до 0,3%), бария (0,1%), иттербия (0,04%).

Следует отметить часто проявляющуюся парагенетическую связь фосфоритов с кобальто-марганцовистой минерализацией. Последняя проявляется в виде тонких корочек и мелких желвачков черного цвета на поверхности трещин отдельностей.

Послойный химический анализ пластообразных фосфоритов практически во всех исследованных пунктах устанавливает общее повышенное содержание $P_2O_5$ в породах, слагающих профили коры выветривания (не менее 0,5—2,5%).

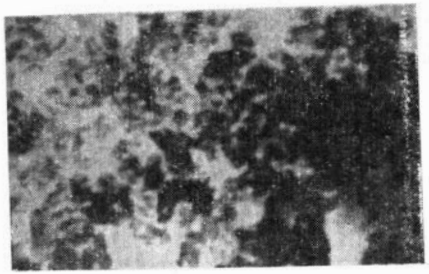
Для выяснения характера фосфатизации под электронным микроскопом исследовались образцы пород разных горизонтов профиля коры выветривания в обнажении оврага Криничный, близ хутора Ниж. Соин, оврага Орлячий около с. Воробьевка и в обнажении на горе Маяк в г. Вольске (табл. 2). Параллельно аналогичному исследованию были подвергнуты дубликаты этих образцов, обработанные 5%-ной HCl без подогрева в течение 5—7 мин. Электронно-микроскопические снимки нерастворимого остатка во всех породах, в том числе и в чистых фосфоритах, показали наличие очень характерных для глинистого профиля выветривания монтмориллонит-каолинитовых частиц, отражающих стадийное превращение монтмориллонита в каолинит в условиях гипергенеза (Аскоченский, 1970).

В фосфатных глинах верхней половины разреза (обр. 68) изолированных фосфатных частиц мало, почти все они стремятся к агрегации с чешуйками монтмориллонита. Последние как бы цементируют вытянутые кристаллы фосфата, образуя своеобразные «ежики» (рис. 2). Надо полагать, что фосфатизация глин в этом случае происходит под влиянием поверхностной адсорбции монтмориллонита, сорбирующего фосфатсодержащие водные растворы. Каси Вада (Kasi Wada, 1959), отмечая подобное прорастание глинистых частиц фосфатом, определяет это термином «фиксация».

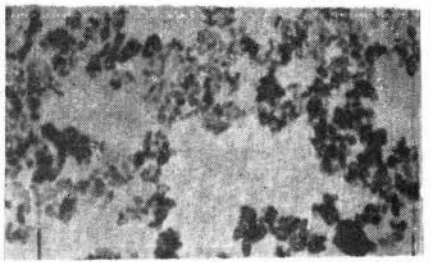
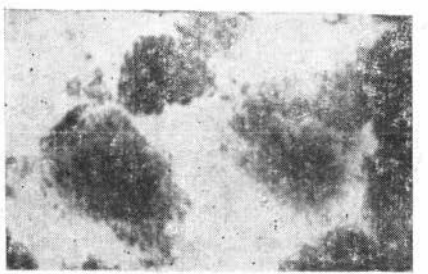
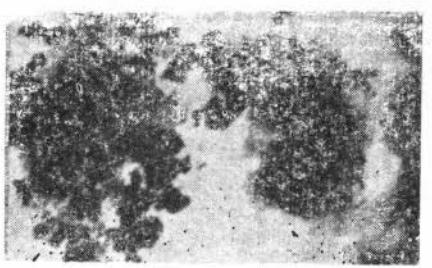
Таблица 2

**Результаты обработки нежелваковых фосфоритов и фосфатных глин 5%-ной HCl без подогрева в течение 5—7 мин**

| № п/п | № образца | Место отбора образца. Порода | Исходная навеска, г. (фр. 0,05—0,001). Показатель преломления | Исходная навеска под электронным микроскопом | Нерастворимый остаток после доработки HCl, %. Показатель преломления | Нерастворимый остаток под электронным микроскопом |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 1 | 68 | Овраг Кричный<br>Оливково-зеленые глины верхней части профиля коры выветривания | 4,1496<br>$Ng = 1{,}530$<br>$Np = 1{,}504$ | | 72,44<br>$Ng = 1{,}520$<br>$Np = 1{,}480$ | |
| 2 | 70 | Там же<br>Переходная зона оливково-зеленых глин в белые нежелваковые фосфориты | 4,4638<br>$N = 1{,}555—1{,}558$ | | 40,17<br>$N = 1{,}525—1{,}528$ | |

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 3 | 71 | Там же<br>Белые нежелваковые фосфориты (каолиноподобные) | 3,2432<br>$Ng$=1,621<br>$Np$=1,555 | | 13,29<br>$N$=1,525—1,528 | |
| 4 | 72 | Там же<br>Переходная зона нежелваковых фосфоритов к бурым железнякам | 4,0211<br>$Ng$=1,624<br>$Np$=1,580 | | 13,89<br>$N$=1,530—1,537 | |
| 5 | 196 | Ниж. Сони<br>Зеленовато-серые глины под нежелваковыми фосфоритами | 4,0554<br>$N$=1,555—1,558 |  | 65,71<br>$Ng$=1,538<br>$Np$=1,502 | |

Окончание табл. 2

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 6 | 198 | Там же<br>Белые нежелваковые фосфориты (каолиноподобные) | 3,5438<br>$N$=1,555—1,558 |  | 29,14<br>$Ng$=1,516<br>$Np$=1,492 | |
| 7 | 9 | г. Вольск, гора Маяк<br>Белые нежелваковые фосфориты (опоковидные) | 2,9978<br>$N$=1,620—1,624 | | 10,17<br>$N$=1,525—1,528 |  |
| 8 | 232 | Овраг Орлячий<br>Зеленовато-серые на контакте с палеогеновыми породами | $N$=1,558—1,600 | | $N$=1,528—1,530 |  |

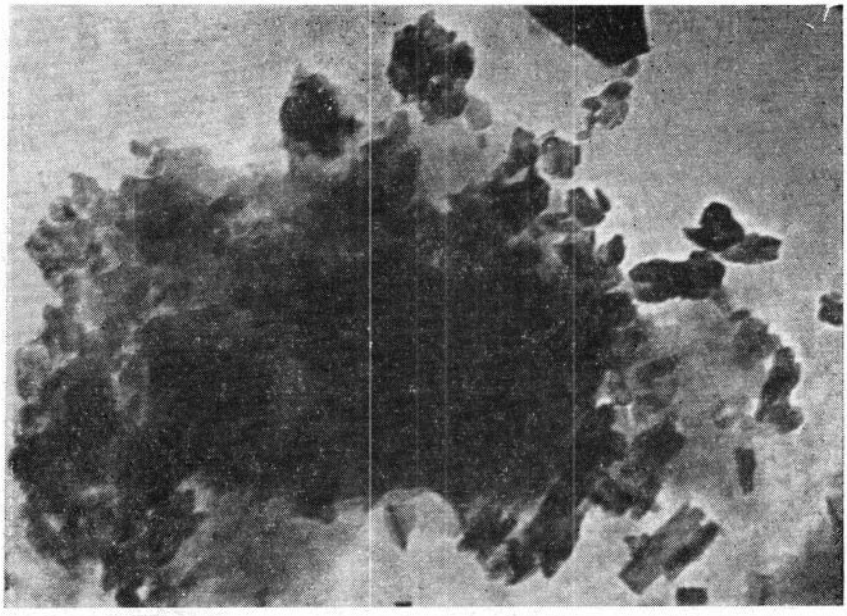


*Рис. 2.* Характер агрегации кристаллов фосфата с монтмориллонитом. Увел. 20 000. Овраг Криничный.

Видимо, емкость поглощения монтмориллонита, к тому же часто каолинизированного, ограничивает фосфатизацию глин лишь поверхностным накоплением фосфата, не позволяя ему проникнуть в труднодоступные позиции кристаллической решетки.

Вниз по разрезу, в более чистых разностях фосфоритов, увеличивается число изолированных кристаллов фосфата. В виде единичных щеповидных, кистевидных форм или в виде вееровидных агрегатов и розеток они начинают составлять основную массу породы (см. табл. 2). На этом фоне наблюдаются редкие чешуйки гидрослюды, монтмориллонита, последние часто с одной или двух сторон имеют характерную гексагональную огранку каолинита. Процессы сорбционно-цементационного накопления фосфата в направлении к карбонатным породам основания начинают уступать место процессам метасоматического замещения кальцита.

Надо сказать, что электронно-микроскопическая диагностика фосфоритов использовалась и ранее (Вольфкович и др., 1952; Бушинский, 1958; Власов, 1963; и др.). Все эти исследования ограничивались применением суспензий тонких порошков, полученных при измельчении фосфатных пород. Данный метод, как показал анализ приводимых авторами материалов, не дает, однако, убедительного представления ни о структуре фосфоритов, ни о кристалломорфологии минеральных составляющих, часто связанных в агрегаты и плохо раскрывающихся при дроблении или представляющих осколки минеральных зерен. В этом отношении суспензионный метод едва ли можно отнести к высокоинформативным методам, и тем более при оценке генетических положений фосфатонакопления, что делают С. И. Вольфкович с соавторами (1952).

В процессе электронно-микроскопических исследований фосфоритов кор выветривания нами было установлено, что эффективность применения метода суспензий с повышением их прочности снижается, а в отдельных случаях он может привести к дезинформации представлений об их структурных и кристалломорфологических особенностях, пористости и т. д. При изучении фосфоритов под электронным микроскопом

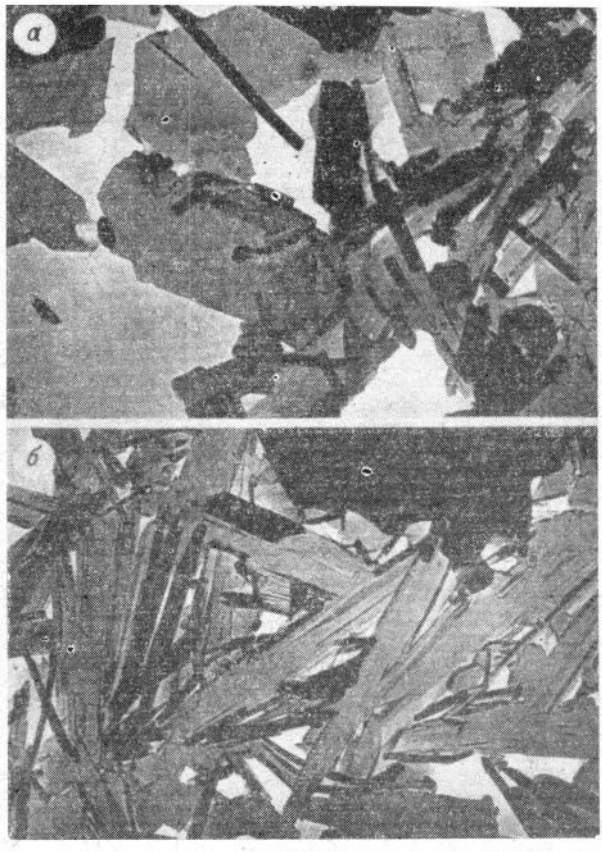



*Рис. 3.* Морфология кристаллов (*а*, *б*) фосфата нежелваковых фосфоритов. Электронный микроскоп, угольная реплика. Увел. 10 000. Стойленский карьер.

необходим комплексный подход: сочетание метода реплик и суспензий, а также прямое наблюдение, например, под растровым микроскопом.

Исследование самооттененных угольных реплик с поверхности естественных сколов многих образцов нежелваковых фосфоритов позднего мела показало, что последние представлены монокристаллами, а также поликристаллическими агрегатами и сростками франколита. Кристаллы имеют игольчатый, удлиненно- и короткопризматический, шестигранный или полигональный габитус (рис. 3, *а*, *б*). Некоторые кристаллы как бы деформированы или покрыты реакционной каемкой. Кристаллы фосфата разноориентированы, образуют пучки, розетки, радиально-лучистые стяжения. Грани призм часто имеют хорошо выраженную зональность и штриховку. Размер кристаллов колеблется от долей до 10—15 мк. Форма и размер пор целиком зависит от формы, размеров, упаковки и характера сочленения кристаллов фосфата и согласуется с общей пористостью вмещающих пород.

**Выводы.** 1. Пластообразные фосфориты (известные в литературе как фосфориты «хоперского типа») образовались при формировании коры выветривания карбонатных пород позднего мела. Главным источником фосфата являлся фосфат карбонатных отложений, преимущественно губкового горизонта основания сантона и песчанистого мела сеномана.

2. Нерастворимый остаток фосфоритов идентичен глинистым породам, вмещающим эти фосфориты (существенно монтмориллонитовый с признаками каолинизации).

3. При образовании глинистых фосфоритов (до 7—9% $P_2O_5$) и фосфатных глин основным способом фосфатонакопления следует считать агрегатно-цементационный, при котором кристаллы фосфата образуют агрегаты с отдельными чешуйками и более крупными скоплениями монтмориллонита, а при формировании чистых фосфоритов (до 30% $P_2O_5$ и более) — метасоматический, при котором фосфат замещает кальцит в основании коры выветривания.

4. Для расшифровки морфологии фосфатных микролитов, их структурно-текстурного взаимоотношения хорошо зарекомендовал себя метод самоотт енных угольных реплик.

Если учесть, что рудоносные тела «хоперских» фосфоритов представляют собой весьма невыдержанные в плане и разрезе образования, в которых отсутствуют резкие поверхности ограничения с вмещающими породами, станет очевидным, что для данного типа фосфоритов термин «пластовый», еще сохраняющийся в геологической литературе, едва ли правомерный. Вероятно, более всего ему подходит определение «нежелваковые» или «вторичные фосфориты» коры выветривания.

## ЛИТЕРАТУРА


**Аскоченский Б. В.** Бокситизация верхнемеловых отложений на юго-востоке Воронежской антеклизы.— «Литология и полезные ископаемые», 1970, № 3.

**Аскоченский Б. В., Семенов В. П.** Кора выветривания карбонатных пород верхнего мела Воронежской антеклизы. Воронеж, 1973.

**Бушинский Г. И.** Фосфатные породы.— В кн.: Справочное руководство по петрографии осадочных пород. Л., Гостоптехиздат, 1958, с. 14.

**Власов В. В.** Минералогическая характеристика стяжений фосфоритов в девонских отложениях юго-востока Татарии и прилегающих районов Куйбышевской области.— В кн.: Рентгенография минерального сырья. М., Госгеолтехиздат, 1963, № 3, с. 44.

**Вольфкович С. В., Гриншпан Л. Б., Шехтер А. Б.** Электронно-микроскопическое исследование природных фосфатов.— «Докл. АН СССР», 1952, т. 85, № 1.

**Зонов Н. Т., Петракович Ю. А.** Обзор геологического строения месторождений пластовых фосфоритов и бурых железняков бассейна р. Хопра.— В кн.: Агрономические руды СССР. Т. III. М.— Л., 1934. Гостоптехиздат. (Тр. НИУИФ, ч. 2, вып. 125).

**Курман И. Н.** Геологические исследования нежелваковых фосфоритов Рыльского района.— В кн.: Агрономические руды СССР. Т. VI. М.— Л., 1941. Новосибирск, Гостоптехиздат (Тр. НИУИФ, вып. 149).

**Платонов Н. Х.** Геологическое строение Хоперского района. М., изд. Моск. горн. ин-та, 1958.

**Kasi Wada.** Reaction of phosphate with Allophane and Halloysite.— "Soil Science", 1959, v. 87, N 6.


# ГЕНЕТИЧЕСКИЕ ТИПЫ И ВЕЩЕСТВЕННЫЙ СОСТАВ ФОСФОРИТОВ АЗЕРБАЙДЖАНА


*Р. Х. МИРЗОЕВ, Г. М. КРЕНЦЕЛЬ, Г. П. АСЛАНОВ, М. М. МАМЕДОВ, О. Д. ГАМЗАЕВ*

*Азербайджанский отдел комплексных исследований, ЦНИГРИ, Баку*


Азербайджанский отрезок Альп-Гималайского минерагенического пояса составляет юго-западное окончание складчатых систем Большого и Малого Кавказа, разделенных Куринской межгорной впадиной. Складчатая система Большого Кавказа с северо-востока ограничивается Кусаро-Дивчинской предгорной впадиной, а складчатая система Малого Кавказа с юго-востока ограничивается Араксинской межгорной впадиной. Эти крупные тектонические единицы в свою очередь расчленяются на ряд структурно-формационных зон.

Фосфатное оруденение в пределах Азербайджана зафиксировано в Араксинской межгорной впадине позднеальпийской активизации палеозойского чехла Ирано-Анатолийской платформы, в Главнокавказском миогеосинклинальном мегантиклинории и в районе Дашкесанской группы железорудных месторождений.

Фосфориты, приуроченные к указанным структурно-формационным зонам, резко различаются как по условиям образования, так и по морфологии и вещественному составу.

## ФОСФОРИТЫ АРАКСИНСКОЙ МЕЖГОРНОЙ ВПАДИНЫ МАЛОГО КАВКАЗА

В пределах этой зоны фосфоритоносные образования приурочены к варисцийскому платформенному чехлу (девон — триас), а в формационном отношении — к кремнисто-битуминозной глинисто-аргиллито-песчаниково-известняковой формации.

Исследования фосфоритоносных образований показали, что фосфатная минерализация контролируется не только региональными структурно-формационными факторами, но и локальными стратиграфическими, структурными, палеогеографическими и др. Так, весьма четко вырисовывается тектоническая позиция фосфоритоносных отложений, приуроченных к юго-западным крыльям Гюмушлугской и Данзикской антиклиналей, вытянутых в северо-западном направлении.

Стратиграфически эти отложения строго ограничены с одной стороны живетским ярусом среднего девона, а с другой — турнейским ярусом нижнего карбона.

Фосфориты живетского яруса представлены единичными маломощными (до 4 см) прослоями желвакового типа, залегающими среди известняков с прослоями глинистых сланцев, мергелей и песчаников. В отложениях франского яруса верхнего девона, представленных пачками чередования известняков, глинистых сланцев и песчаников, зафиксированы четыре фосфоритовых пласта средней мощностью 0,3—0,6 м, протягивающихся до 5 км и более и падающих на северо-восток и юго-запад под углами 35—50°. Среди отложений фаменского яруса верхнего девона, выраженных аргиллитами, известняками, песчаниками и глинистыми сланцами, фиксируется до 10 пластов фосфоритов средней мощностью 0,3—0,5 м, простирающихся на расстояние 2—8 км. В отложениях турнейского яруса, состоящих из известняков с прослоями кварцевых песчаников и глинистых сланцев, зафиксировано пять невыдержанных прослоев желваковых фосфоритов средней мощностью 0,4—0,5 м и протяженностью 0,8—1,1 км.

Помимо описанных фосфоритовых пластов во вмещающих породах перечисленных стратиграфических горизонтов часто встречаются неравномерно рассеянные разные по размеру, в том числе и микроскопические желваки и включения фосфоритов. Минерагенические исследования последних лет, а также целенаправленное изучение полезных ископаемых (кварцитов, бокситов, фосфоритов) приводят к заключению, что палеозойские накопления в описываемом регионе представлены платформенными формациями. В этой связи особого внимания заслуживает изучение условий образования фосфоритоносных отложений.

Установлено, что в девоне и нижнем карбоне осадконакопление происходило непрерывно, однако его характер в зависимости от гидрологического режима и солености морского бассейна и геотектонической обстановки менялся довольно часто, что в конечном итоге привело к формированию литологически неоднородного разреза. Осадконакопление происходило в мелководных условиях, о чем свидетельствует ко-

сослоистость кварцитов и песчаников, неокатанность терригенных компонентов и наличие онколитов — продуктов жизнедеятельности синезеленых водорослей. В это же время отмечаются пульсационные колебательные движения дна бассейна, существенно влияющие на характер осадконакопления. Так, установлено, что образование фосфоритов связано с моментами обмеления бассейна.

Частая смена гидродинамического режима и геохимической обстановки бассейна привела к формированию полифациальной фосфоритоносной субформации (девон — нижний карбон), внутри которой в зависимости от сугубо локальных условий образовались различные по составу и строению пласты маломощных фосфоритов и более мощных фосфатизированных пород. В этот период в мелководной (50—100 м) зоне шельфа формировались терригенно-карбонатные и кремнисто-карбонатные осадки, причем наибольшая концентрация фосфоритовых прослоев соответствует фаменскому времени, когда тектоническая активность достигла своего максимума.

На тех участках, где выпадение большого количества фосфатов сочеталось с активной гидродинамической деятельностью, способствовавшей наилучшей сортировке материала, формировались залежи мелкозернистых или пластовых фосфоритов. В менее активных зонах не происходило интенсивного перемешивания осадков и фосфатное вещество образовывало при выпадении различные стяжения. На более обширных участках, где спокойный гидродинамический режим позволял фосфатному веществу существовать в виде рассеянных примесей, образовывались фосфатизированные породы. Различные условия осаждения фосфатного вещества привели не только к формированию различных типов фосфоритов (пластовых, зернистых, желваковых), но и отразились на их вещественном составе.

Пластовые или мелкозернистые фосфориты преимущественно состоят из мелких (0,03—1 мм) угловатых, эллипсоидальных, реже овальных фосфатизированных раковин и фрагментов, а также обломочных, частично регенерированных зерен кварца, реже округлых зерен циркона и чешуек хлорита. Структура породы неравномерно-зернистая. Цементирующий материал представлен двумя разновидностями: кварцем и кальцитом. В первом случае в зависимости от размеров зерен кварца можно выделить песчанистые (более 0,1 мм) и алевритовые фосфориты. Для тех и других характерно весьма небольшое количество карбонатов. В фосфоритах с карбонатным типом цемента довольно значительно содержание кальцитизированных остатков фауны, морфологически однотипных с фосфатизированными. Здесь изредка встречаются угловатые зерна кварца и окислы железа в виде пятен и прожилков.

Состав фосфоритов зависит от содержания примесей терригенных компонентов и типа цемента. Количественно-минералогические расчеты показали, что количество фосфата колеблется в пределах 30—50%, карбоната 12—25%, остальных компонентов — 20—33%. По содержанию $P_2O_5$ (8—22%) этот тип фосфоритов наиболее высококачественный. Внутри самих пластов высокосортные фосфориты, как правило, приурочены к их подошве, где преобладают микрозернистые разности. В кровле же обычно залегают мелкозернистые разности с меньшей концентрацией фосфоритовых зерен. Такое различие состава, вероятно, связано с постепенным ослаблением очередного цикла колебательных движений и уменьшением интенсивности восходящих донных течений.

Зернистые фосфориты развиты в регионе так же широко, как и пластовые. По своим текстурным, структурным особенностям и минералогическому составу они аналогичны пластовым, но отличаются от них лишь размером зерен (0,1—3 мм). В зернистых фосфоритах содержание фосфата составляет 15—35% и соответственно происходит увеличение содержания карбонатов по сравнению с пластовыми до 35—

50%. Количество $P_2O_5$ в этих разностях колеблется в пределах 3—12%, составляя в среднем обычно 5—8%.

Желваковые фосфориты представлены неокатанными шероховатыми образованиями размером от 0,4 до 10 см, беспорядочно рассеянными в кварцитах, кварцевых песчаниках и, очень редко, в других породах. Желваки состоят из аморфной или микрокристаллической фосфатной массы, в которой зачастую рассеяны мелкие (0,03—0,6 мм) зерна кварца, фосфоритовые зерна и фосфатизированные фрагменты раковин. Из аутигенных минералов присутствует кальцит в виде отдельных включений и прожилков, окислы железа хлопьевидной формы, изредка хлорит. Структура породы псаммитовая с базальным цементом, причем последний составляет до 40—50% от общего объема породы и сложен фосфатом и в меньшей степени карбонатом.

Содержание $P_2O_5$ в слоях желваковых фосфоритов обычно в пределах 1—6%, причем в цементе не более 1—1,5%, а в желваках достигает 18—23%. Кроме того, в состав желваков входит 25—30% CaO, 3—6% $Fe_2O_3$, 1—2% $Al_2O_3$; 38—45% падает на нерастворимый остаток.

Интересны широко развитые фосфатизированные породы, которые представлены всеми литологическими разностями на всех вышеуказанных стратиграфических горизонтах и выражаются в неравномерном рассеивании в породах зерен, желваков и микроскопических включений фосфоритов. Характер фосфатной минерализации предопределяет крайне изменчивое содержание $P_2O_5$ в породах — от 0,3—0,5 до 6—8%. При этом наиболее высокие значения (3—8%) соответствуют железистым и кремнистым песчаникам. В других же типах пород содержание $P_2O_5$ обычно не превышает 1—2%.

## АПАТИТЫ ДАШКЕСАНСКОЙ ГРУППЫ ЖЕЛЕЗОРУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Немалый практический интерес представляют фосфатные образования, приуроченные к железным рудам Дашкесанской группы месторождений. Являясь наиболее характерным и распространенным минералом скарновых пород, апатит встречается здесь в эндо- и экзоконтактовых скарнах, а также во вмещающих интрузивных и ороговикованных породах. При этом содержание $P_2O_5$ часто достигает как в тех, так и в других породах 0,7—1,5%. В скарново-рудных образованиях (Кашкай, 1965) наблюдаются три генерации апатита: а) в мелкозернистом магнетите, гематите и гранате в промышленной части железорудной залежи, интенсивно эксплуатируемой в настоящее время; б) в ассоциации крупнокристаллических образований граната, пироксена, эпидота, актинолита и кварца, располагающихся в жеодах среди магнетитовых руд; в) в жилах и прожилках среди скарнированных и ороговикованных пород.

По своей морфологии апатит в рудных и вмещающих породах идентичен и обычно присутствует в них в виде микроскопических выделений и лишь в редких случаях размер кристаллов апатита достигает 1—2 см и более. В ассоциации с кристаллами аметиста и граната часто отмечаются единичные кристаллы апатита размером до 4—6 см. Для кристалликов апатита характерно наличие внутри них газово-жидких включений.

Химический состав апатита независимо от его приуроченности к тем или иным породам по основным компонентам довольно стабилен (%): $P_2O_5$ — 37,8—38,14; CaO — 55,12—56,06; $Fe_2O_3$ — 0,49—0,98; F — 1,73—2,38.

Весьма интересны и перспективны агрегатные включения апатита в магнетите, часто составляющие до 10—15% от общей массы породы

| Молекулы | В жильных породах | В скарново-рудных образованиях |
|---|---|---|
| Фторапатит . . . . . | Более 40 | 30—38 |
| Подолит . . . . . | » | 10—15 |
| Гидроксилапатит . . . . | 10—12 | 7—11 |
| Хлорапатит . . . . . | Около 5 | 0—8 |
| Оксиапатит . . . . . | 0 | Около 40 |

и до 20—25% от объема руды. Кроме того, обращает на себя внимание скопление кристаллов апатита в лучистой актинолитовой массе, где его содержание спорадически достигает 20—25%. Особенно богаты апатитом отдельные маломощные прожилки, почти целиком состоящие из ассоциации актинолита и апатита (до 35%).

Несмотря на морфологическое сходство апатитовой минерализации, состав апатитовых включений в актинолитовых прожилках и скарново-рудных образованиях по содержанию подолитовой и оксиапатитовой молекул различен, что было зафиксировано (Кашкай, 1965) при пересчете химических анализов (см. таблицу).

Для описанных выше апатитов характерно сравнительно высокое содержание мышьяка, достигающее 1—2%.

## ФОСФОРИТЫ БОЛЬШОГО КАВКАЗА

Фосфатная минерализация в пределах Большого Кавказа приурочена к Главнокавказской миогеосинклинальной мегантиклинорной структурно-формационной зоне. Эта зона в основном сложена образованиями альпийского структурного этажа, разделенного на раннегеосинклинальный и позднегеосинклинальный ярусы.

Фосфориты здесь приурочены к верхнемеловой конгломерато-мергелисто-известняково-песчано-глинистой флишевой формации позднегеосинклинального структурного яруса. Фосфатная минерализация помимо региональных факторов контролируется локальными структурными и литолого-стратиграфическими критериями. В тектоническом плане фосфоритсодержащие породы приурочены к северо-западной части Шахдаг-Хизинского синклинория. Стратиграфическим контролем являются маастрихтские конгломераты, венчающие разрез вышеотмеченной формации.

Геологическое строение фосфоритовых рудопроявлений выглядит следующим образом: на белых абсолютно нефосфоритоносных известняках кампанского яруса залегает 1,5—2-метровый пласт грубого конгломерата, в котором сравнительно густо сосредоточены фосфоритовые конкреции размером 0,3—0,6 см. Кроме того, в конгломерате наблюдаются нагромождения сенонских и юрских известняков с примесью органического детрита. Иногда эти конгломераты приведены в тектонический контакт с вышележащими верхнемайкопскими образованиями, а зачастую покрыты делювием.

Геологическая обстановка, присущая маастрихтскому времени в данном регионе, в совокупности с условиями залегания пород и наличием в них переотложенной морской фауны, а также идентичность фосфоритового оруденения с аналогами, развитыми на территории Дагестана, — все это дает основание предполагать вторичный характер фосфоритообразований. О том же свидетельствует отсутствие в составе вмещающих пород фосфатного вещества, роговой обманки и пироксенов, присущих фосфоритоносным породам.

Минералогический состав фосфоритовых конкреций довольно однообразен: глинисто-фосфатное вещество — 81—85%, кальцит — 5—12,

кварц — 0,5—2,5, глауконит — 1—1,5, органическое вещество — 2—2,5, гидроокислы железа — более 1, серицит и хлорит — до 1,5%.

Парагенетически фосфатное вещество связано с кальцитом, который чаще всего встречается в виде перекристаллизованной крупнокристаллической прозрачной массы, реже во вторичных порах и трещинах.

Фосфатное вещество (Мазанов, 1963) встречается здесь в трех разновидностях: в виде скрытокристаллической сплошной массы, изотропного фосфата, заполняющего внутренние полости фаунистических остатков, и слабо раскристаллизованного фосфата.

Химический состав фосфоритов Большого Кавказа выглядит следующим образом:

| Компоненты | Содержания, % | |
|---|---|---|
| | пределы колебаний | среднее |
| $P_2O_5$ | 15,6—21,3 | 17,97 |
| $Fe_2O_3$ | 1,4—2,5 | 1,90 |
| $Al_2O_3$ | 1,5—28,2 | 14,20 |
| CaO | 18,5—37,0 | 27,70 |
| MgO | 0,3—1,9 | 1,10 |
| $Na_2O$ | 0,26—3,12 | 1,20 |
| $K_2O$ | 0,1—1,16 | 0,37 |
| $SO_3$ | 0,98—1,73 | 1,23 |
| F | 1,28—2,61 | 1,64 |
| $H_2O$ | 0,88—1,02 | 0,93 |
| Нераст. ост. | 12,3—28,5 | 21,33 |

По некоторым данным (Мазанов, 1963) отношение $F:P_2O_5$ в фосфоритах Большого Кавказа колеблется в пределах 0,57—0,64. Проведенные термические исследования подтвердили полиминеральный характер фосфоритов. Сравнительно низкое содержание в этих фосфоритах органического вещества (0,007—0,03%) было выявлено в результате люминесцентно-битуминозного анализа.

### ЛИТЕРАТУРА

**Бушинский Г. И.** Палеозойские фосфориты Армении.— «Докл. АН СССР», 1940, т. XXVI, № 3, с. 245—248.

**Кашкай М. А.** Петрология и металлогения Дашкесана и других железорудных месторождений Азербайджана. М., «Недра», 1965, с. 532—536.

**Мазанов Д. Д.** Некоторые вопросы геологии и петрографии агрономических руд Азербайджана и перспективы их использования. Изд. АН АзССР, 1963, с. 3—68.

**Султанов Р. Г.** К вопросу о фосфоритоносности Кавказа.— «Докл. АН СССР», 1944, т. XLV, № 8, с. 365—368.

## ОСНОВНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ВЕЩЕСТВЕННОГО СОСТАВА ФОСФОРИТОВЫХ РУД АФРИКАНО-АРАВИЙСКОЙ ФОСФОРИТОНОСНОЙ ПРОВИНЦИИ

*В. И. ПОКРЫШКИН, Е. Д. СУЛИДИ-КОНДРАТЬЕВ*

*НИЛЗарубежгеология, Москва*

Африкано-Аравийская фосфоритоносная провинция охватывает свыше 40 месторождений зернистых фосфоритов различного качества с общими геологическими запасами руды более 50 млрд. т. Выделяются руды богатые ($P_2O_5 > 28\%$), среднесортные ($P_2O_5 = 20—28\%$), бедные, или фосфатные породы ($P_2O_5 < 20\%$). Интенсивно разрабатываются месторождения богатых и среднесортных фосфоритовых руд в Марокко, Западной Сахаре, Сенегале, Того, Алжире, Тунисе, Египте,

Иордании, Израиле и Сирии с общим годовым объемом добычи около 25 млн. т.

Фосфоритовые месторождения приурочены к кремнисто-глинисто-карбонатной фосфоритоносной формации верхнего кампана, маастрихта, палеоцена, нижнего и среднего эоцена. По тектоническим признакам они группируются в ряд фосфоритоносных бассейнов, формировавшихся вдоль краевых подвижных зон Африкано-Аравийской платформы и Атласской эпиплатформенной складчатой области. Из них наиболее крупными являются Марокканский, Алжиро-Тунисский, Египетский, Восточно-Средиземноморский и Западно-Африканский бассейны.

Каждый бассейн характеризуется единым трансгрессивным циклом осадконакопления, включает месторождения с одновозрастными или разновозрастными продуктивными фосфоритоносными горизонтами мощностью 5—40 м. В составе горизонтов распространены от 1 до 4 и, реже, более промышленных пластов зернистых фосфоритов, парагенетически тесно связанных с глинистыми и органогенными (устричными) известняками, глинами, мергелями, доломитами и кремнистыми породами. Протяженность пластов меняется от нескольких сотен метров до первых десятков километров. Мощность их составляет 1—11 м, иногда до 20—33 м, чаще около 2—4 м.

Контакты фосфоритных пластов с подстилающими породами слабоволнистые, с признаками размыва, а с перекрывающими — обычно резкие и ровные. Как правило, вмещающие породы вблизи контактов обогащены фосфатным зернистым материалом и характеризуются содержанием $P_2O_5$ от 1 до 10%, реже более.

Текстура фосфоритов массивная слоистая. Слоистость обусловлена равномерной полосчатой изменчивостью гранулометрического состава фосфатного зернистого материала, ориентированным расположением фосфатных костных обломков и зубов рыб и других животных, раковин пелеципод и гастропод, появлением прослоев и линз карбонатных, песчано-глинистых и кремнистых пород. Фосфориты плотные и крепкие, а иногда рыхлые за счет выщелачивания карбонатного цемента в зоне выветривания. Последние представлены сыпучими фосфоритными песками — природными концентратами с содержанием $P_2O_5$ 32—34% на месторождениях Хурибга — в Марокко, Восточное — в Сирии и Западный Тханиет — в Саудовской Аравии (Cathcart, 1968; Покрышкин, 1971; Эль Исса, 1971).

В свежих невыветрелых образцах зернистые фосфориты имеют темно-серый, а иногда почти черный цвет в связи с присутствием в их составе тонкораспыленного пирита до 4,5% (месторождение Абу Тартур, Египет) или органического вещества около 2,34% (месторождение Юссуфия, Марокко). Объемный вес фосфоритов изученных технологических проб колеблется от 2 до 2,3 т/м$^3$, удельный вес — от 2 до 3 г/см$^3$.

Одним из важнейших признаков фосфоритовых руд служит макроскопически отчетливо различимая их неравномерно-зернистая структура (рис. 1). Она обусловлена различной размерностью и формой: 1) фосфатных зерен, оолитов, псевдоолитов, копролитов, костных и других биогенных остатков размером от 0,1 до 5 мм и более, резко выделяющимися среди цементирующей их массы и составляющими 50—90% объема фосфоритов; 2) внешне пелитоморфным карбонатным, глинисто-карбонатным, кремнисто-карбонатным или кремнистым цементом — 10—45%; 3) примесью нефосфатного терригенного материала (зерна кварца, полевых шпатов, акцессорных минералов, обломки горных пород), аутигенного (гипс, гидроокислы железа) материала и других образований — 1—10% с размером 0,1—5 мм и более.

В зависимости от количественного соотношения и размера фосфатных зернистых и других нефосфатных фосфоритообразующих компонентов выделяются тонко-, мелко-, средне- и крупнозернистые разновидно-

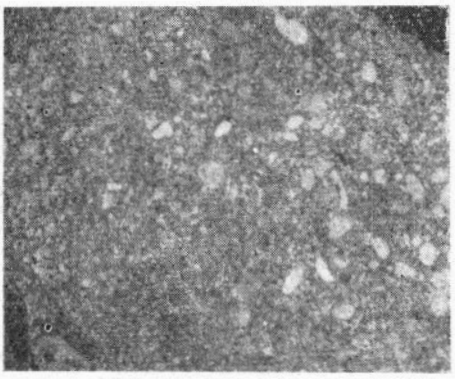


*Рис. 1.* Зернистый фосфорит. Месторождение Восточное (Сирия), верхний кампан, видны светлые округлые фосфатные зерна, вытянутые обломки раковинного детрита. Образец Натур. величина.

сти, а на некоторых **месторождениях,** особенно в Египетском бассейне, также «гравийные» и «конгломератовидные» фосфориты.

Изучение гранулометрического состава фосфоритных руд большинства месторождений провинции свидетельствует о том, что в них преобладает фосфатная зернистая фракция размером 0,125—0,5 мм с содержанием $P_2O_5$ 32—34% в количестве 60—70% к общей массе других фракций.

Среди других фосфатных фракций преобладают главным образом окатанные органические остатки, содержащие 34—35% $P_2O_5$: фосфатные обломки костей, позвонков и зубов акул размером 1—15 мм, иногда до 10 см и более в количестве 5—25% объема фосфоритов. Наряду с этими биогенными остатками-примесями в зернистых фосфоритах Алжира, Египта и Сирии нами наблюдались веретенообразные копрогенные стяжения и псевдоморфозы замещения фосфатом — кремнисто-карбонатные конкреции размером от 0,5 до 5 см с содержанием $P_2O_5$ 30—34%.

Существенные качественные различия между выделенными разновидностями фосфоритов обусловлены как содержанием в них фосфорного ангидрида, так и составом цемента. В соответствии с основной цементирующей массой выделяются карбонатные (кальцитовые или доломит-кальцитовые), глинисто-карбонатные и кремнисто-карбонатные промышленные разности фосфоритовых руд. Другие виды цемента, отмечаемые обычно в гипергенных разновидностях, представлены гипсом или железисто-глинистым материалом, характерным, например, для выветрелых «латеритных фосфоритов» и алюмофосфатов месторождений Таиба и Тиес в Сенегале (Покрышкин, Прокофьев, 1974; Flicoteaux, 1975). На ряде месторождений Египта (Красноморский район) и Сирии (Кнейфис, Хбари, Ерхейм и др.) отмечается повышенное распространение в поверхностной зоне выветривания интенсивно окремненных зернистых фосфоритов. Окремнение носит вторичный характер и образует в пластах фосфоритов линзовидные и четковидные выделения, с полным или частичным замещением кварц-халцедоновой массой карбонатов и фосфатных зернистых компонентов (рис. 2).

Такие окремненные фосфориты обладают не-

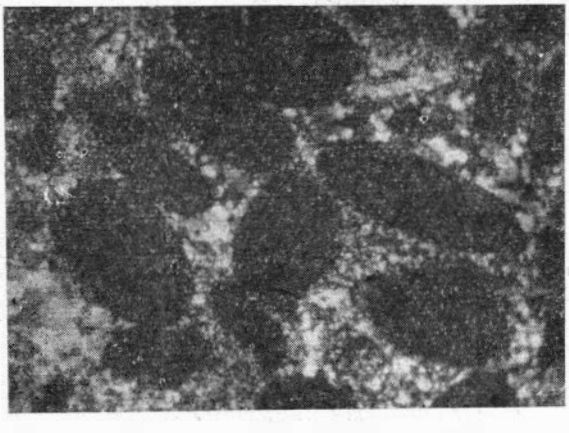


*Рис. 2.* Шлиф кремнистого фосфорита, месторождение Кнейфис (Сирия), верхний кампан, темное — фосфатные зерна, сцементированные халцедон-кварцевой основной массой. Увел. 60. Николь +.

Таблица 1

**Химический состав представительных проб основных промышленных разновидностей зернистых фосфоритов ряда крупных месторождений Африкано-Аравийской провинции, вес. %**

| Компоненты | Месторождения | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Бу-Краа (Зап. Сахара) | Хурибга (Марокко) | Эль Хаса (Иордания) | Абу Тартур (Египет) | Джабель Онк (Алжир) | Орон (Израиль) | Кнейфис (Сирия) |
| | Карбонатные фосфориты | | | Глинисто-карбонатные фосфориты | | Кремнисто-карбонатные фосфориты | |
| $P_2O_5$ | 32,00 | 32,00 | 30,00 | 25,60 | 25,40 | 28,00 | 28,80 |
| CaO | 51,00 | 52,00 | 50,00 | 45,70 | 48,50 | 50,70 | 52,50 |
| MgO | 0,82 | 0,80 | 0,50 | 2,00 | 2,75 | 0,30 | 1,50 |
| $CO_2$ | 8,50 | 6,00 | 6,70 | 4,32 | 10,00 | 8,50 | 4,50 |
| $SiO_2$ | 0,62 | 2,00 | 1,00 | 4,57 | 3,60 | 0,80 | 1,30 |
| $Al_2O_3$ | 0,30 | 0,20 | 0,20 | 1,27 | 0,75 | 0,90 | 0,40 |
| $Fe_2O_3$ | 0,21 | 0,20 | 0,22 | 3,98 | 0,75 | 0,10 | 0,30 |
| $Na_2O$ | 0,28 | 0,55 | 0,60 | — | 0,45 | 1,20 | 0,30 |
| $K_2O$ | 0,08 | 0,10 | 0,09 | — | 0,15 | 0,09 | 0,20 |
| F | 3,50 | 2,90 | 3,50 | 2,80 | 2,85 | 3,45 | 3,16 |
| $SO_3$ | Сл. | 1,30 | 1,29 | 1,67 | 2,10 | 3,06 | 1,90 |
| П. п. п. | 2,10 | 2,25 | 3,05 | 8,22 | 3,20 | 3,60 | 2,70 |
| Сумма... | 99,41 | 100,30 | 97,15 | 100,13 | 100,55 | 100,90 | 97,56 |

высоким содержанием $P_2O_5$ (менее 20%) и не имеют промышленного значения в отличие от кремнисто-карбонатных разновидностей ($P_2O_5$ чаще всего от 20 до 30%), в цементе которых фиксируется сингенетичный криптокристаллический кальцит-опал-халцедоновый материал, иногда отмечаемый и в слабо раскристаллизованном фосфатном веществе зернистых рудных компонентов. Наиболее качественными и богатыми рудами являются карбонатные разновидности зернистых фосфоритов с кальцитовым цементом, известные, например, на месторождениях Бу-Краа в Западной Сахаре, Хурибга в Марокко и Эль Хаса в Иордании (табл. 1).

Химический состав выделенных разновидностей фосфоритовых руд провинции зависит от минерального состава, в котором установлены фосфат (50—72%), кальцит (0,5—30%), доломит (0,2—30%), опал, халцедон, кварц (1—30%), гидрослюда, бейделлит, монтмориллонит (1—18%), пирит (0,1—4,5%), глауконит (0—1%), органическое вещество — гуминовые кислоты и высокоуглеродистые остатки (0,03—2,34%), гидроокислы железа (0,1—3%), гипс (0—5%), прочие минералы (0,1—2%). Следует отметить, что колебания в содержании тех или иных минеральных компонентов в основном нефосфатных минералов в фосфоритах имеют определенную «литологическую» зависимость от состава вмещающих горных пород.

Как отмечено выше, фосфатные зерна, оолиты и псевдооолиты являются доминирующими формами рудных компонентов в промышленных пластах фосфоритов большинства известных месторождений провинции. Среди них преобладают округлые или овальные фосфатные зерна с гладкой или слабо корродированной цементом поверхностью. Обычно зерна сложены чистым изотропным или слабо раскристаллизованным фосфатом светло-желтого или желто-коричневого цвета со средним показателем преломления около 1,610.

Таблица 2

**Химический состав фосфатного вещества фосфоритов, вес. %**

| Компоненты | Месторождения | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Кнейфис (Сирия) | Акашат (Ирак) | Эль Хаса (Иордания) | Орон (Израиль) | Абу Тартур (Египет) | Юссуфия (Марокко) | Редиф (Тунис) |
| $P_2O_5$ | 35,05 | 33,90 | 35,70 | 35,10 | 34,40 | 35,50 | 35,30 |
| $CO_2$ | 3,45 | 4,35 | 3,30 | 3,60 | 3,46 | 4,06 | 2,80 |
| CaO | 51,46 | 50,90 | 52,80 | 52,60 | 49,46 | 52,30 | 49,66 |
| MgO | 0,70 | 0,62 | 0,01 | 0,20 | 0,40 | 0,20 | 0,20 |
| $SiO_2$ | 0,48 | 0,43 | 0,30 | 0,35 | 0,48 | 0,09 | 0,25 |
| $Al_2O_3$ | — | 0,15 | 0,10 | 0,30 | 0,38 | — | — |
| $Fe_2O_3$ | — | 0,21 | 0,09 | 0,10 | 8,83 | — | 0,33 |
| $SO_3$ | 1,37 | 1,40 | 1,60 | 1,30 | 2,32 | 1,37 | 1,52 |
| F | 4,19 | 3,66 | 3,90 | 4,10 | 3,10 | 4,10 | 3,85 |

Псевдоолиты и особенно оолиты отличаются от зерен четко выраженными 2—3 концентрами и овальным ядром. Последнее сложено чаще всего изотропным буроватым фосфатом либо обломками зерен кварца, полевых шпатов, либо биогенным материалом. Показатели преломления фосфата колеблются от 1,606 до 1,620. В описываемых фосфатных образованиях присутствуют пелитоморфные включения карбоната, глинистого вещества, а в рудах некоторых месторождений (Абу Тартур) они отличаются значительным содержанием пылевидного пирита, развитого и в цементирующей кальцит-доломитовой массе. Фосфатное вещество содержит уран (до 0,015%), редкие земли (0,05—0,07%, иногда до 0,3%) и другие элементы-примеси.

Минералогическая природа фосфатного вещества, слагающего зерна, оолиты и другие фосфатные компоненты фосфоритов провинции, изучались многими исследователями (Cathcart, 1968; Reeves, Saadi, 1971; Блисковский, 1976). В табл. 2 приведен химический состав фосфатного вещества основных фосфатных компонентов зернистых фосфоритов некоторых типичных месторождений.

Как видим, колебания в содержании $P_2O_5$ незначительны, что, очевидно, связано с примесью пелитоморфных включений карбонатов и кремнезема. Характерны значительные содержания $CO_2$ и $SO_3$, а в отдельных разновидностях и фтора (до 4,19%), превышающие количества этого элемента в теоретическом составе апатита (3,77%). Фосфатное вещество имеет следующие параметры кристаллической решетки: $a=9{,}31$—$9{,}34$ Å, $c=6{,}88$—$6{,}90$ Å; отношения $CO_2:P_2O_5=0{,}07$—$0{,}1$ и $F:P_2O_5=0{,}08$—$0{,}1$.

Электронно-микроскопическое изучение микрокристаллических структур и морфологии фосфатных зерен свидетельствует о том, что они сложены обычно изометричными кристаллитами, указывающими на их свободный рост (рис. 3). В отличие от хорошо ограненных кристаллитов тонкой микрозернистой размерности фосфатных зерен и оолитов фосфатное вещество биогенных образований фосфоритов характеризуется неяснокристаллическим овоидным строением (Миртов и др., 1976).

По описанным параметрам фосфатное вещество относится к фторкарбонатапатиту.

Отмеченные различия вещественного состава и строения фосфоритовых руд объясняются приуроченностью участков максимального фосфатонакопления на рубеже верхнего мела и палеогена к палеогеографически разнообразным мелководным фациальным заливообразным зонам полузамкнутых океанических шельфов Тетиса и Атлантики, распространявшихся на подвижных выположенных склонах Африкано-Аравийской платформы и ограничивавшихся выровненной сушей. Раз-

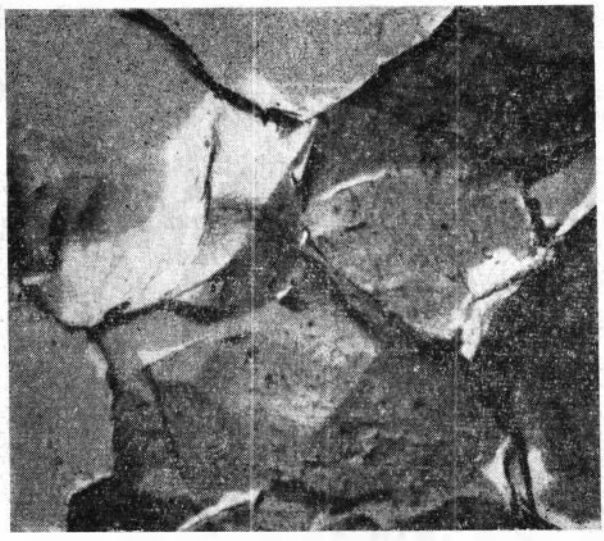


*Рис. 3.* Электронно-микроскопический снимок фосфатного вещества зернистого фосфорита. Фосфат слагает изометричные кристаллиты размером 3—5 μ, месторождение Кнейфис (Сирия). Обр. 49. Увел. 9000.

мещение большинства фосфоритовых месторождений в центральных частях фосфоритоносных бассейнов свидетельствует о том, что именно здесь существовали наиболее благоприятные зоны для фосфатоосаждения, достаточно защищенные от источников сноса терригенного материала и сравнительно открытые в сторону океанических восходящих течений.

Морфолого-минералогические ассоциации фосфатного зернистого материала, включая фосфатные органогенные образования, мономинеральность фосфатного вещества, наличие признаков донных перемывов фосфатных осадков, позволяют рассматривать фосфоритные руды как мелководные морские отложения седиментационно-диагенетического типа.

## ЛИТЕРАТУРА


**Блисковский В. З.** О курските и франколите.— «Литология и полезные ископаемые», 1976, № 3, с. 75—84.

**Миртов Ю. В., Красильникова Н. А., Чиркин А. Н.** Ультрамикроскопическое строение основных типов фосфоритов.— «Литология и полезные ископаемые», 1976, № 1, с. 109—120.

**Покрышкин В. И.** Фосфоритовые месторождения Восточного Средиземноморья.— В кн.: Проблемы прогноза, поисков и разведки месторождений горнохимического сырья СССР. М., «Недра», 1971, с. 79—88.

**Покрышкин В. И., Прокофьев С. С.** Геологические закономерности размещения фосфоритов Западной Африки.— «Изв. высш. учебных заведений. Геология и разведка», 1974, № 6, с. 66—70.

**Эль Исса М. С.** Геологическое строение, вещественный состав и генезис фосфоритовых месторождений Пальмирского фосфоритоносного бассейна (Сирия). Автореф. канд. дис. М., 1971. 20 с.

**Cathcart J. B.** Texture and composition of outcropping phosphorite in the Turayf region, northern Saudi Arania.— "Geol. Sorv. Profess. Paper.", 1968, N 600 — C, p. 4—12.

**Flicoteaux R.** Sur l'attribution à l'Eicène moyen des couches, calcaires et argilo-phosphatées de Pallo (plateau de Thès, Sénégal occidental).— "Bull. Soc. géol. France", 1975, v. 17, N 3, p. 430—434.

**Reeves M. J., Saadi T. A. K.** Factors Controlling the Deposition of Some Phosphate Bearing Strata from Jordan.— "Econ. Geol.", 1971, v. 66, p. 451—465.

# ПЕТРОГРАФИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЗЕРНИСТЫХ ФОСФОРИТОВ СРЕДНЕЙ АЗИИ

*В. С. БОЙКО, Н. В. ШАБАНИНА, В. Я. ИЛЬЯШЕНКО*

*Среднеазиатская ОМП ВНИИГеолнеруд, Ташкент*

Мелкие месторождения и проявления зернистых фосфоритов давно известны на юго-востоке Средней Азии (Андрианов, 1937; Здорик, 1930, 1932; Шатский, 1955; и др.), и лишь недавно появились сведения о их наличии в Кызылкумах (Ибайдуллаев, 1968$_1$) и в Туркмении (Литвин, 1969). Они связаны с меловыми и палеоцен-эоценовыми терригенно-карбонатными отложениями, распространенными почти на всей территории Средней Азии.

По пространственному размещению месторождения и проявления зернистых фосфоритов группируются в небольшие фосфоритоносные бассейны, что обусловлено структурно-тектоническими и палеогеографическими факторами. В направлении с запада на восток нами условно выделено три фосфоритоносных бассейна: Туаркырский, Кызылкумский и Таджикско-Ферганский. В табл. 1, составленной на основе личных наблюдений авторов, приведены краткие сведения о перечисленных бассейнах и об имеющихся в них месторождениях и проявлениях зернистых фосфоритов.

Бассейны сложены морскими фосфоритоносными формациями, образование которых происходило во время трансгрессии мелководного эпиконтинентального теплого моря, в условиях фациальных поясов волноприбойного и донных течений, чем обусловлены типы разреза, характерные минеральные ассоциации, а также морфоструктурные особенности фосфоритов и фосфоритовых руд[1]. Изучение разрезов месторождений зернистых фосфоритов Средней Азии показывает, что они, как и в «классических» африканских, сложены сериями мощностью от 10—15 до 50—60 м, представленными чередованием генетически связанных нефосфатных, фосфатоносных пород и фосфоритов в объеме одного или нескольких ярусов. На подстилающих отложениях серии залегают с размывом. В основании их, как правило, отмечается маломощный прослой желваковых фосфоритов.

Изучением вещественного состава зернистых фосфоритов занимались многие исследователи. Однако в опубликованных работах приведены сведения по петрографии, химическому составу и другим особенностям зернистых фосфоритов, касающиеся в основном месторождений Таджикско-Ферганского (Жураев, 1970; Джанобилов, 1973, 1975) и частично Кызылкумского (Ибайдуллаев, 1968$_2$) бассейнов.

Анализ текстурно-структурных и литолого-фациальных особенностей зернистых фосфоритов Средней Азии показывает, что их можно подразделить на две генетические группы: аутигенные и аллотигенные (табл. 2). Первые, как говорит само название, образовались без существенного переноса и переотложения. Они сложены фосфатными микроконкрециями (оолитами, псевдоолитами, бесструктурными зернами) и фосфатизированным детритом. Фосфориты второй группы представлены переотложенными фосфатными зернами и терригенным материалом, среди которого преобладает кварц. По характеру нефосфатных минеральных компонентов аутигенные зернистые фосфориты и руды подразделяются на глинисто-карбонатные и карбонатно-кварцевые; аллотигенные — на карбонатно-кварцевые и карбонатно-глинистые, реже глинисто-кварцевые и кремнисто-карбонатно-кварцевые. В отличие от африканских в Средней Азии пока не установлено кремнистых, а в со-

[1] Фосфориты содержат 18% $P_2O_5$ и более, фосфоритовые руды — более 4% $P_2O_5$.

Таблица 1

**Краткая характеристика типовых месторождений зернистых фосфоритов Средней Азии**

| Бассейн | Геологический возраст | Месторождение | Структурная позиция месторождений | Характеристика продуктивных пластов фосфоритов и руд | Вмещающие породы |
|---|---|---|---|---|---|
| Туаркырский | $K_1^6 - P_2$ | Туарское | Склоны Туаркырского поднятия | 1—2 пласта песчанистых руд с зернами | Песчаники, алевролиты, глины |
| Кызылкумский | $P_2^2$ | Джеройское | Восточные склоны поднятия Тамдытау | 1—3 пласта детритовых фосфоритов, 1 пласт оолитовых руд | Мергели, глины, алевролиты, песчаники |
| | | Джетымтауское | Южные склоны поднятия Джетымтау | 4—18 пластов детритовых и 1 пласт оолитовых фосфоритовых руд | Мергели, глины, опоки, песчаники |
| Таджикско-Ферганский | $P_2^2$ | Риватское | Северные склоны Зеравшанской межгорной впадины | Несколько пластов песчанистых пород с зернами | Песчаники, мергели, известняки, глины |
| | | Гулюбское | Северный склон Сурхандарьинской межгорной впадины | Несколько слоев зернистых фосфоритов и фосфатоносных пород | Известняки, мергели, доломиты, глины, песчаники |

Таблица 2

**Систематизация зернистых фосфоритов и фосфоритовых руд Средней Азии**

| Промышленный тип | Зернистые | | | |
|---|---|---|---|---|
| Генетическая группа | Аутигенные | | Аллотигенные | |
| Петрографический тип по составу нефосфатной части | а) карбонатные; б) глинисто-карбонатные; в) карбонатно-кварцевые | | а) карбонатно-кварцевые; б) глинисто-кварцевые; в) карбонатно-глинистые; г) кремнисто-карбонатно-кварцевые | |
| Структурный тип | Микроконкреционные | Детритовые | Псефитовые | Псаммитовые |
| Морфоструктурная разновидность | а) псевдоолитовые<br>б) оолитовые | а) фораминиферовые;<br>б) копролитовые | Не выделены | Не выделены |
| Район наибольшего распространения | Туаркыр, Акой, Шушактау | Джерой, Сукеты, Шор-Булак, Кериз, Кыдыр, Кызыл-Кудук | Зидды, Гулюб | Исфара, Риват, Гулюб, Каратаг |

ставе карбонатных — доломитовых разностей, хотя присутствие доломита в цементе фосфоритов отмечено на Риватском месторождении. Различия отмечаются и в характере самих зерен. Если для африканских руд характерно преобладание бесструктурных, псевдоолитовых и реже оолитовых зерен, то для Средней Азии в числе аутигенных наиболее распространены фосфатизированные органические остатки.

Аутигенные фосфориты и фосфоритовые руды подразделяются на два структурных типа: микроконкреционные и детритовые. Мощность прослоев их от 0,1 до 2,5 м. Микроконкреционные фосфоритовые руды известны в Туаркырском и Кызылкумском бассейнах. Они имеют вид слабо сцементированного разнозернистого песчаника с тем или иным количеством фосфатных компонентов. По внутреннему строению фосфатных зерен мы различаем две морфоструктурные разновидности: псевдоолитовые и оолитовые.

Псевдоолитовые фосфоритовые руды наиболее типичны для альбсеноманского горизонта Туаркыра. Фосфатными компонентами, составляющими 20—25% породы, являются псевдоолиты, большинство из которых имеет правильную сферическую или эллипсоидальную форму, меньшая часть — неправильную. Они представляют собой стяжения изотропного фосфатного вещества с примесью глинистых минералов вокруг нескольких, реже одного-двух зерен кварца, полевых шпатов, обломков пород, глауконита. Соотношение размеров внутреннего нефосфатного ядра к внешнему диаметру псевдоолитов варьирует в пределах 1:2—1:6; с поверхности они покрыты тончайшей каемкой фосфатного вещества поздней генерации и имеют размеры от 0,4 до 1—1,5 мм. При рассеве основная масса их сосредоточена во фракции 1—0,5 мм (80—85%) и 0,5—0,25 мм (40—45%). Кроме псевдоолитов встречаются единичные зубы, костные обломки, копролиты, обломки створок брахиопод. Нефосфатные компоненты — кварц, полевые шпаты, окатанные обломки пород, глауконит имеют преимущественно размеры 0,5—0,25. Фракции 0,5—0,25 и 0,5—0,1 мм обогащены акцессорными минералами (5—10%), среди которых преобладает турмалин.

Оолитовые фосфоритовые руды распространены в Кызылкумах. Залегают они в основании среднеэоценовых мергелистых пород и приурочены к верхней части так называемого «скользящего» горизонта желваковых фосфоритов. Руды по составу карбонатно-кварцевые с существенной примесью гидроокислов железа. Оолиты имеют сферическую и эллипсоидальную форму; многие слегка сплюснуты. Строение их классическое, концентрически-слоистое. Количество концентров колеблется от 3—4 до 20. Слойки сложены фосфатным веществом, гидроокислами железа и их смесью. Чаще всего центром оолитов являются зерна кварца, реже — других минералов. Встречаются оолиты и без терригенных зерен. В этих случаях центральная часть их выполнена фосфатом, гидроокислами железа или их смесью. Соотношение размеров ядра к внешнему диаметру оолитов варьирует от 1:2 до 1:3,5. Оолиты составляют около 20% породы и имеют размеры 0,25—0,7 мм. Кроме оолитов в породе присутствуют округлые зерна (1—2,5 мм), выполненные однородным фосфатом, иногда с включением алевритовых зерен кварца, раковин фораминифер, мелких обломков костей, глинистых частиц. Органогенный материал представлен копролитами, ядрами и створками пелеципод и гастропод, костным детритом. Нефосфатная часть руд в основном состоит из кварцевых зерен размером 0,15—0,75 мм, часто покрытых пленкой из гидроокислов железа; цемент кальцитовый, поровый.

Детритовые зернистые фосфориты наиболее типичны для Кызылкумского бассейна, где они ассоциируют с мергелями среднего эоцена. Эти фосфориты характеризуются отсутствием терригенного материала и состоят из фосфатных компонентов, сцементированных глинисто-каль-

цитовым цементом. Фосфатные зерна в них представлены фосфатизированным детритом (раковины фораминифер, ядра пелеципод и гастропод, створки, копролиты) с незначительной примесью микроконкреций. Обычно в детритовых фосфоритах наблюдается смесь вышеперечисленных компонентов, однако по характеру доминирующих фаунистических остатков среди них довольно хорошо макроскопически обособляется несколько морфоструктурных разновидностей: фораминиферовые и копролитовые. Размер фосфатных компонентов варьирует от 0,1—0,25 до 5,0 мм, что зависит от характера замещенных фосфатом органических остатков. Во всех разновидностях детритовых фосфоритов в различных количествах встречается костный материал, представленный обломками ребер, позвонков, зубами и чешуей рыб и рептилий. Размер их иногда превышает размер зернистого материала (до 1—2 см); зубы в отдельных случаях достигают 3—7 см. Средний химический состав детритовых фосфоритов следующий (%): $P_2O_5$ — 28,41; $SiO_2$ — 1,34; $Fe_2O_3$ — 8,72; FeO — 0,02; $Al_2O_3$ — 11,36; CaO — 33,0; MgO — 0,94; $K_2O+Na_2O$ — 0,93; $CO_2$ — 6,98; $SO_3$ — 2,74; F — 2,43; п. п. п. — 2,98.

Аллотигенные фосфориты и фосфоритовые руды распространены преимущественно в Таджикско-Ферганском бассейне, где они залегают среди терригенных, реже карбонатных пород среднего эоцена, образуя пласты мощностью 0,1—6,0 м. Некоторые геологи считают, что фосфатные зерна в них являются привнесенными в результате размыва меловых и других более древних фосфатоносных отложений (С. И. Соколов) или же являются сильно окатанным и измененным фосфатизированным детритом (М. Джанобилов). Руды представляют собой известково-песчаную или глинисто-песчаную породу, содержащую преимущественно переотложенные фосфатные зерна размером 0,1—10 мм. Количество зерен колеблется в пределах 25—60%. Помимо бесструктурных зерен в аллотигенных фосфоритовых рудах встречаются псевдоолиты и аутигенный фосфат поздней генерации, образующий каемки как по фосфатным, так и по нефосфатным обломочным зернам. По размеру доминирующих фосфатных зерен среди аллотигенных фосфоритов и руд выделяются два структурных типа: псефитовые и псаммитовые. Наибольшим развитием характеризуются вторые, а лучшим качеством — первые.

Псефитовый тип распространен на Гулиобском, Риватском, Каратагском и других месторождениях. Обычно эти фосфориты сложены фосфатными зернами (от 2 до 4—5 мм), форма последних округлая, реже — неправильная. Из нефосфатных компонентов преобладает кварц с незначительной примесью полевых шпатов. В отдельных слоях зерна сгружены, образуя хорошие по качеству фосфориты, чаще же они неравномерно рассредоточены по всей породе. Помимо зерен в них содержатся фосфатизированный окатанный органогенный материал и костный детрит, изредка отмечается фосфатизированная древесина. Химический состав псефитовых фосфоритов месторождения Зидды таков (%): $P_2O_5$ — 19,10; $SiO_2$ — 26,25; $Al_2O_3$ — 2,01; $Fe_2O_3$ — 2,35; FeO — 0,22; $TiO_2$ — 0,10; CaO — 33,78; MgO — 0,75; $K_2O+Na_2O$ — 1,44; $CO_2$ — 7,59; $SO_3$ — 0,77; F — 0,37.

Псаммитовый тип аллотигенных фосфоритов распространен на всех месторождениях и проявлениях Таджикско-Ферганского бассейна. От псефитового он отличается только размером фосфатных зерен (0,1—2,0 мм). Главные минералы — обломочный кварц, фосфат, кальцит, глинистое вещество, полевые шпаты. Средний химический состав их следующий (%): $P_2O_5$ — 6,28—10,0; $SiO_2$ — 58,73—73,44; $CO_2$ — 1,48—1,58; CaO — 10,51—17,0; $Fe_2O_3$ — 0,32—1,58; $Al_2O_3$ — 0,52—2,65; $SO_3$ — 0,46—1,02; F — 0,9; MgO — 0,68; $K_2O+Na_2O$ — 1,5. Краткая характе-

Таблица 3

**Обобщенная минералого-петрографическая характеристика зернистых фосфоритов и фосфоритовых руд Средней Азии**

| Бассейн | | | Туаркырский | Кызылкумский | | Таджикско-Ферганский |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Типовые месторождения | | | Туарское | Джеройское, Джетымтауское, | | Риватское, Гулиобское, Исфаринское |
| Структурный тип фосфоритов | | | Микроконкреционные | Микроконкреционные | Детритовые | Псефитовые, псаммитовые |
| Морфоструктурная разновидность | | | Псевдоолитовые | Оолитовые | Фораминиферовые, форамнниферово-пелециподовые, копролитовые | Не выделены |
| Состав зернистых фосфоритовых руд | Цемент | тип | Поровый | Поровый | Поровый, участками базально-поровый | Поровый, участками базально-поровый |
| | | состав | Глинисто-карбонатный | Глинисто-карбонатный, ожелезненный, огипсованный | Глинисто-карбонатный, огипсованный, ожелезненный фосфатный | Глинисто-карбонатный, глинистый, кремнисто-карбонатный, смешанный |
| | Зернистая часть | | Псевдоолиты, бесструктурные зерна, терригенный материал, костный детрит, створки брахиопод, копролиты, глинянные окатыши | Оолиты, псевдоолиты, терригенный материал, костный детрит | Раковины фораминифер, створки и ядра пелеципод, гастропод, копролиты, псевдоолиты, костный детрит, окатыши мергеля | Переотложенные песчаные и гравийные фосфатные зерна, терригенный материал, костный детрит, копролиты |
| | Минеральный состав, % | | Кварц — 50—55; фосфат—10—30; кальцит—до 5; глинистые минералы — до 10; гидроокислы железа — до 5; глауконит — 5—10; полевые шпаты — 5; слюды — следы; акцессорные (турмалин и др.)—1—3 | Кварц —40—45; фосфат—10—15; кальцит — 20; полевые шпаты—5; глинистые минералы — 5; гидроокислы железа — 5—10; глауконит, акцессорные, гидроокислы марганца—следы | Фосфат— 40—65; кальцит—20—35; глинистое вещество (монтмориллонит+гидрослюда) —15—20; гипс —5—10; гидроокислы железа—следы — 5; кремнезем — следы — 15 | Кварц — 55—70; фосфат—15—25; глинистые минералы—до 20; полевые шпаты — 7—10; глауконит—1—2; гидроокислы железа — следы; кальцит — — до 30, акцессорные— следы |

ристика минерального состава зернистых фосфоритов Средней Азии приведена в табл. 3.

Фосфатное вещество зернистых фосфоритов Средней Азии различается по цвету, степени раскристаллизации и структуре.

Цвет фосфатного вещества под микроскопом от бледно-желтого, с зеленоватым оттенком, до ярко-бурого и темно-коричневого, что зависит от количества примеси органического вещества и гидроокислов железа. Фосфат, слагающий зубы, позвонки, костные обломки, а также большинство псевдоморфоз по створкам пелеципод и брахиопод, чаще всего бесцветен, прозрачен или полупрозрачен, редко однородно или неравномерно пигментирован гидроокислами железа или органическим веществом. На равномерность окраски влияют характерные для костных тканей и раковин структурные элементы их строения — поры, бороздки, полости, трещины и т. п. В глинисто-карбонатных фосфоритах Кызылкумского бассейна костные остатки и чешуя рыб часто интенсивно окрашены в оранжевые и оранжево-красные цвета, причем окраска просвечивает, а иногда и сохраняется в скрещенных николях; в этих случаях рельеф фосфатного вещества по отношению к бесцветному повышен, что, возможно, связано с увеличением показателя преломления за счет присутствия редкоземельных фосфатов.

По степени раскристаллизации в зернистых фосфоритах отмечаются три разности фосфатного вещества: 1. Скрытокристаллическая, изотропная разность преобладает и участвует в строении всех фосфатных компонентов, за исключением костного детрита и частично псевдоморфоз замещения. 2. Микрокристаллическая, агрегатно поляризующая разность слагает отдельные зерна, концентры оолитов, ядра, выполняет полости фораминифер. В скрещенных николях наблюдаются разновременно погасающие агрегаты изометричных очертаний размером от 0,01 до 0,05 мм. 3. Анизотропная разность с низким двупреломлением в серых и синевато-серых тонах и волнистым погасанием слагает оболочки фосфатных и нефосфатных зерен, зубы, позвонки, костные обломки, а также псевдоморфозы замещения по створкам бархиопод и пелеципод.

Структура и текстура фосфатного вещества зависят от состава и количества примесей и их расположения, частично — от степени раскристаллизации и от первоначальной структуры замещенных фаунистических остатков. Среди структур отмечаются: однородная, афанитовая, сгустковая, хлопьевидная, глобулярная, волокнистая, смешанная; среди текстур — трещиноватая (контракционная), пятнистая, чешуйчатовидная, смешанная и др.

Минеральная природа фосфатного вещества зернистых фосфоритов отдельных месторождений изучалась многими исследователями (Баскаков, 1961; Ибайдуллаев, 1968$_{1,2}$; Жураев, 1970; Олейник, 1971; Джанобилов, 1973). Как показывают данные иммерсионного, рентгеновского, термического и других анализов, фосфатное вещество представлено сложной смесью минералов из группы апатита. Показатель преломления фосфата варьирует в пределах 1,590—1,620, параметры кристаллической решетки следующие: $a$=9,300—9,328; $c$=6,87—6,89 Å. Ближе всего фосфатное вещество соответствует изоморфной смеси натрийсульфатапатита и фторкарбонатапатита. Это подтверждают и данные химических анализов.

Таким образом, главной минералого-петрографической особенностью зернистых фосфоритов Средней Азии является их значительное сходство, особенно фосфоритов Кызылкумского бассейна, с классическими африканскими, что рассматривается нами как благоприятная предпосылка для их освоения и применения в народном хозяйстве. Большой интерес представляют зернистые фосфориты альба и сеномана Туаркыра, которые характеризуются значительной мощностью и на предва-

рительной стадии могут легко обогащаться сухим рассевом. Однако вещественный состав их изучен крайне слабо.

Дальнейшее исследование зернистых фосфоритов Средней Азии в этом направлении необходимо проводить с целью определения их обогатимости, а также с целью определения других технологических и агрохимических особенностей.

## ЛИТЕРАТУРА


**Андрианов К. С.** Фосфориты Исфаринского района.— «Труды НИУИФ», 1937, вып. 138.

**Баскаков М. П.** Фосфороносность осадочных формаций Узбекистана и направление поисково-съемочных работ.— «Узб. геол. ж.», 1961, № 3, с. 54—56.

**Джанобилов М.** Литология, минералогия и условия образования фосфоритов месторождения Риват и сопредельных районов Центрального Таджикистана. Автореф. канд. дис. Душанбе, 1973. 25 с.

**Джанобилов М.** Петрографическая характеристика фосфоритоносных пород месторождения Риват.— «Вопросы геологии Таджикистана». Душанбе, 1975, вып. 4, с. 3—9.

**Жураев Ш.** Фосфоритоносность отложений среднего эоцена в междуречье Туполанг — Обизаранг (юго-западные отроги Гиссарского хребта). Автореф. канд. дис. Ташкент, 1970. 31 с.

**Здорик Б. М.** Таджикистанский фосфоритоносный район (исследования 1929 г.).— «Удобрения и урожай», 1930, № 6.

**Здорик Б. М.** Геологическое исследование фосфоритных залежей Кургантюбинского района ТаджССР.— В кн.: Агрономические руды СССР. М.— Л.— Новосибирск, изд. НКПТ, 1932, т. I, ч. 2. (Тр. НИУ, вып. 100).

**Ибайдуллаев Н.** О новых типах фосфоритовых проявлений в палеогеновых отложениях Кызылкумов.— «Узб. геол. ж.», $1968_1$, № 3, с. 24—29.

**Ибайдуллаев Н.** О распределении редких элементов в различных типах фосфатизированных костных остатков палеогеновых отложений Кызылкумов.— «Узб. геол. ж.», $1968_2$, № 4, с. 44—48.

**Литвин Г. К.** Стратиграфическая приуроченность фосфоритовых залежей Туркменистана.— В кн.: Геол. и полезн. ископ. Туркмении. Ашхабад, «Ылым», 1969, с. 323—344.

**Олейник В. В.** Фосфориты алайских слоев (средний эоцен) Гиссаро-Туркестанской горной области.— «Литология и полезные ископаемые», 1971, № 3, с. 112—118.

**Шатский Н. С.** Фосфоритоносные формации и классификация фосфоритовых залежей.— В кн.: Совещание по осадочным породам. М., изд. АН СССР, 1955, вып. 2, доклады, с. 7—100.


# ГЕОЛОГИЯ, МИНЕРАЛОГИЯ И ВОПРОСЫ ГЕНЕЗИСА АПАТИТО-ФРАНКОЛИТОВЫХ ПОРОД КОВДОРСКОГО МАССИВА


*Н. И. КРАСНОВА*

*Ленинградский госуниверситет*


## УСЛОВИЯ ЗАЛЕГАНИЯ И ФОРМА ТЕЛ ФРАНКОЛИТСОДЕРЖАЩИХ ПОРОД

Франколитсодержащие породы и брекчии с франколитовым цементом, называемые в литературе также «штаффелитовыми» или «карбонат-апатитовыми» брекчиями, известны в связи с многими массивами щелочно-ультраосновных пород. В Карело-Кольском регионе они установлены в Ковдорском, Вуориярвинском и Себльяврском массивах (Каледонский комплекс..., 1965), а также во многих интрузивах Маймеча-Котуйской, Восточно-Африканской, Северо-Американской и других провинций (Егоров, 1976).

В связи с проведением большого объема геологоразведочных работ Ковдорское апатито-франколитовое месторождение фосфатных руд в

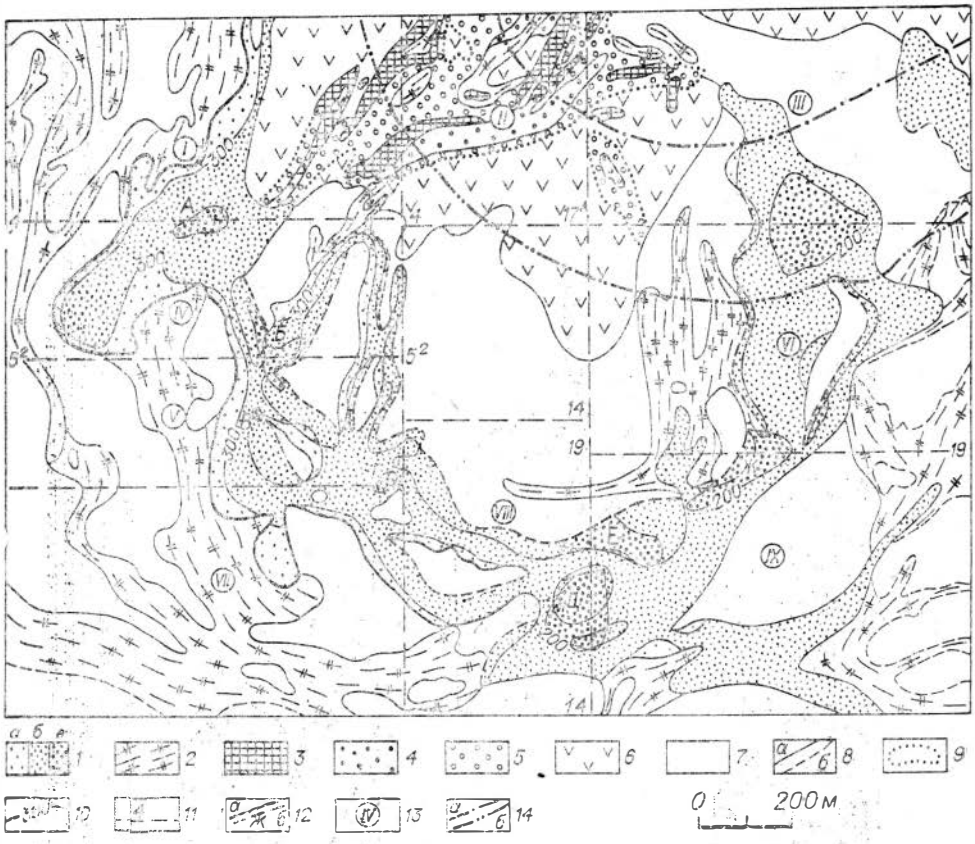



*Рис. 1.* Геолого-структурная карта юго-западного участка Ковдорского массива (составлена автором по материалам Ковдорской ГРП).

*1* — комплекс апатито-франколитовых пород, расчлененных по глубинам залегания подошвы рудных тел: *а* — более +300 м, *б* — от +200 до +300 м, *в* — менее +200 м: *2* — кальцитовые карбонатиты с форстеритом, флогопитом, магнетитом и апатитом; *3* — форстерито-магнетитовые руды; *4* — апатито-форстеритовые руды; *5* — апатито-форстеритовые и апатито-флогопито-форстеритовые породы; *6* — ийолиты; *7* — фениты; *8* — геологические границы: *а* — установленные, *б* — предполагаемые; *9* — границы метасоматических образований; *10* — изогибсы подошвы апатито-франколитовых залежей (абс. отм.); *11* — границы блоков, показанных на рис. 2 и номера профилей; *12*: *а* — проекция границы выклинивания апатито-франколитовых залежей, *б* — обозначения отдельных «воронок»; *13* — номера блоков; *14* — границы карьера Железорудного месторождения: *а* — действующего, *б* — проектируемого.

настоящее время является одним из наиболее детально изученных месторождений данного генетического типа. Франколитсодержащие породы и руды распространены в юго-западной части Ковдорского массива и во вмещающих его породах (Терновой и др., 1976). В плане они образуют вытянутые жилоподобные тела, группирующиеся в виде полукольцевой зоны общей протяженностью около 3,5 км (рис. 1). Видимая мощность отдельных тел колеблется от 15—20 до 150—250 м. Местами они сливаются в более мощные неправильной формы тела или разветвляются, образуя как бы штокверк жил и прожилков. Франколитсодержащие породы (комплекс апатито-франколитовых пород и руд) залегают среди ийолитов, фенитов, магнетитовых руд, в целом тяготея к контактам названных пород с карбонатитами.

Конфигурация тел пород апатито-франколитового комплекса в плане весьма сходна с таковой карбонатитовых залежей. Карбонатиты в основном тяготеют к внешней полукольцевой зоне, окаймляющей внутреннюю, сложенную франколитсодержащими породами (см. рис. 1). По многочисленным разрезам установлено, что тела пород апатито-фран-

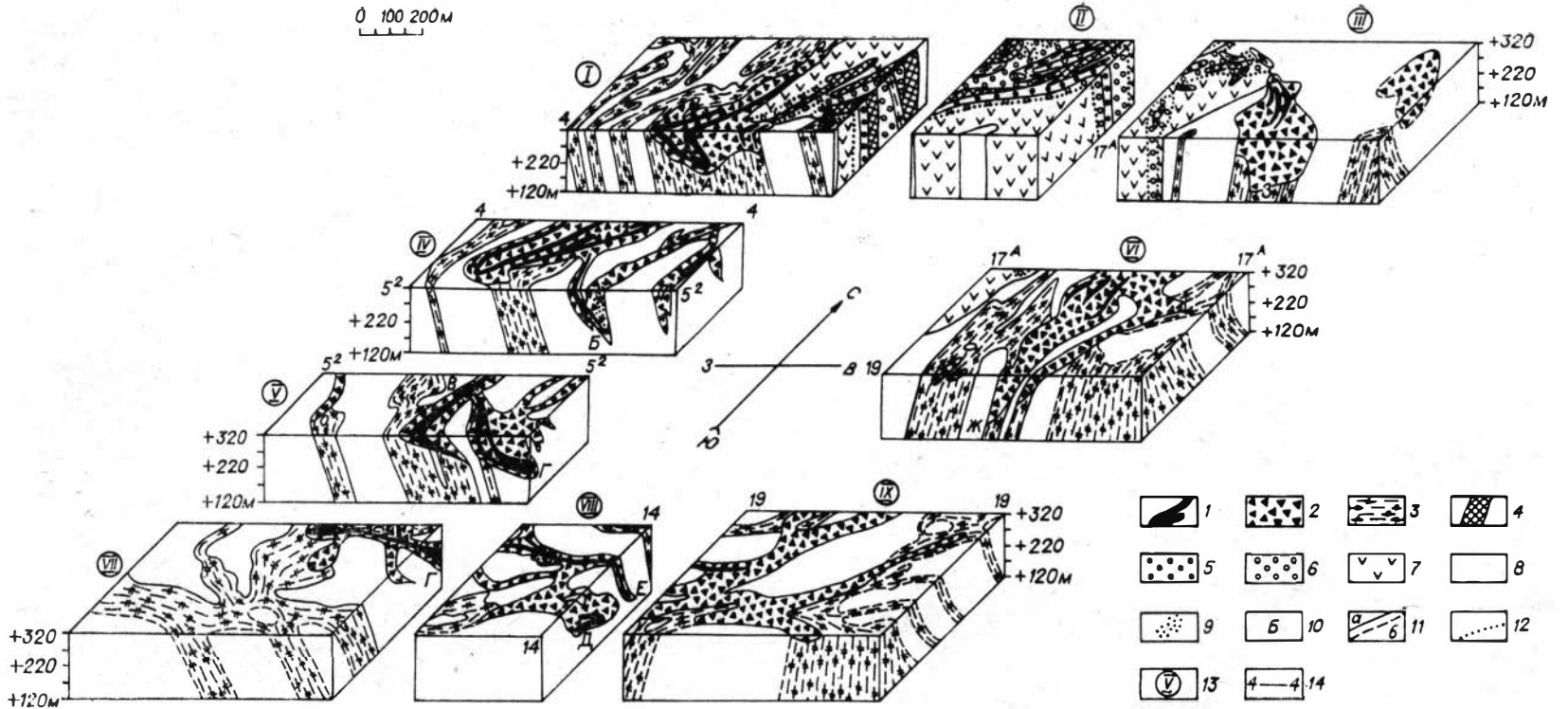



*Рис. 2.* Блок-диаграмма юго-западного участка Ковдорского массива.

*1* — апатито-франколитовые брекчиевидные, плотно сцементированные богатые руды; *2* — франколито-вермикулитовые слабо сцементированные или рыхлые рядовые руды; *3* — кальцитовые карбонатиты с форстеритом, флогопитом, магнетитом и апатитом; *4* — форстерито-магнетитовые руды; *5* — апатито-форстерито-магнетитовые руды; *6* — апатито-форстеритовые и апатито-флогопито-форстеритовые породы; *7* — ийолиты; *8* — фениты; *9* — зоны окварцевания франколитсодержащих пород; *10* — обозначения отдельных «воронок»; *11* — геологические границы: *а* — установленные, *б* — предполагаемые; *12* — границы метасоматических образований; *13* — номера блоков; *14* — линии разрезов.

колитового комплекса выклиниваются на небольших глубинах, обычно не превышающих 70—100 м, и лишь в отдельных участках они прослеживаются до 200 м. На геолого-структурной карте (см. рис. 1) и на блок-диаграмме этого участка Ковдорского массива (рис. 2) видно, что по морфологии залежи франколитсодержащих пород в отдельных частях напоминают «покровы», подошва которых наклонена к центру полукольцевой зоны. Залежи апатито-франколитовых пород большей частью подстилаются карбонатитами, на юге же — фенитами и реже (в других участках) — магнетитовыми рудами. В пределах полукольцевой зоны имеется несколько локальных участков с максимальными глубинами выклинивания тел франколитсодержащих пород. Таким образом, установлено, что сравнительно полого залегающие тела апатито-франколитовых пород имеют несколько уходящих вниз воронкообразных ответвлений (на рис. 1 «воронки» обозначены буквами *А*—*З*). В устьях «воронок» абсолютные отметки максимальной глубины выклинивания тел франколитсодержащих пород различны: +190 м (*А*), +175 м (*Б*), +220 м (*В*), +195 м (*Г*), +145 м (*Д*), +158 м (*Е*), +175 м (*Ж*), +140 м (*З*). Устья «воронок» в настоящее время еще недостаточно исследованы на глубину.

Некоторые «воронки» прослеживаются до бо́льших глубин, чем уровень современной речной сети (+200 м). Известно, что на данной территории Кольского полуострова, претерпевавшей в течение длительного времени устойчивое поднятие, не обнаружено никаких признаков существования речной сети с большей глубиной положения базиса эрозии.

На глубине воронкообразные ответвления тел франколитсодержащих пород не соединяются друг с другом. Вблизи «воронок» *Б* и *В* обнаружены поля развития плотных интенсивно окварцованных апатитсодержащих пород, сходных по структуре с апатито-франколитовыми породами. «Воронки», а также линии выклинивания тел жилоподобных апатито-франколитовых пород приурочены к системе полукольцевых разломов, тянущихся в основном вдоль висячего контакта залежей карбонатитов с вмещающими породами. Такая связь тел франколитсодержащих пород с расположением карбонатитов не установлена в южной части полукольцевой зоны (например, разрез 14—14). Фокус конических трещин, контролирующих размещение карбонатитов, расположен в районе железорудного месторождения на глубине около 1,5—1,7 км от поверхности (Капустин, 1971). Фокус же нарушений, контролирующих тела франколитсодержащих пород, находится значительно ближе к поверхности современного эрозионного среза (в нескольких сотнях метров). Следует особо отметить, что наиболее молодые системы тектонических нарушений, имеющие линейный характер и северо-западное простирание, франколитсодержащими телами не используются. На удалении от железорудного месторождения и юго-западного участка пород апатито-франколитового комплекса не обнаружено, несмотря на довольно значительное распространение здесь карбонатитов.

Контакты пород апатито-франколитового комплекса большей частью четкие, резкие, с неровными извилистыми контурами и многочисленными карманами и заливообразными ответвлениями во вмещающие породы. Во франколитсодержащих породах встречаются различного размера отторженцы вмещающих пород (включая карбонатиты). Боковые породы вблизи от апатито-франколитовых залежей обычно дезинтегрированы и трещиноваты. Наиболее сильно развита система трещин, параллельная контактам залежей. В фенитах и ийолитах вдоль этой системы трещин развиваются цеолиты (шабазит и отчасти натролит, а также мелкочешуйчатый вермикулит и франколит; в породах рудного комплекса распространены франколитовые и сунгулитовые (кольскитовые) прожилки.

## РАЗНОВИДНОСТИ ПОРОД АПАТИТО-ФРАНКОЛИТОВОГО КОМПЛЕКСА

Среди большого разнообразия франколитсодержащих пород в зависимости от их состава и текстурных особенностей можно выделить следующие типы: 1) франколито-вермикулитовые слабо сцементированные или рыхлые породы; 2) апатито-франколитовые породы с магнетитом и вермикулитом, брекчиевидные, плотно сцементированные, кавернозные, пористые; 3) вермикулито-псиломелановые брекчиевидные породы с обломками карбонатитов; 4) франколитизированные вмещающие породы (а — фениты, б — ийолит-мельтейгиты, в — магнетитовые руды, г — карбонатиты).

Франколито-вермикулитовые слабо сцементированные или рыхлые породы (рядовые руды с содержанием $P_2O_5$=8—20 вес. %) слагают основную массу залежей франколитсодержащих пород. Для них характерна полосчатость и струйчатость, параллельная контактам тел, обусловленная чередованием более светлых и более темных полос, окрашенных в охристые и темно-бурые цвета гидроокислами железа и марганца. Среди этих существенно вермикулитовых пород залегают жилоподобные тела плотно сцементированных брекчиевидных апатито-франколитовых пород с вермикулитом и магнетитом (богатые руды с содержанием $P_2O_5$ более 20 вес.%). Эти жилоподобные тела приурочены к системам трещин, расходящихся либо от линейных зон выклинивания залежей франколитсодержащих пород, либо от устья «воронок» (см. рис. 2). В некоторых случаях жилоподобные тела апатито-франколитовых брекчиевидных пород выклиниваются на глубине, не выходя на поверхность (см. рис. 2, разрез 14—14). Оказалось, что максимальные концентрации фосфора чаще наблюдаются вблизи от устья «воронок», а не на поверхности.

Жилы брекчиевидных апатито-франколитовых пород рассекают первичную полосчатость, характерную для рыхлых или слабо сцементированных франколито-вермикулитовых пород, а также содержат их обломки различной формы и размеров. Эти данные свидетельствуют о более позднем времени образования брекчиевидных апатито-франколитовых пород по сравнению с франколито-вермикулитовыми. Нами была обнаружена еще одна более молодая разновидность франколитсодержащих пород — брекчии с обломками карбонатитов и с франколито-вермикулито-псиломелановым цементом. Эти брекчии рассекают рыхлые франколито-вермикулитовые породы, а прожилки гидроокислов марганца секут также и брекчиевидные апатито-франколитовые породы. Видимо, породы с повышенным содержанием марганца распространены лишь вблизи от устья «воронок».

Все типы вмещающих пород на контакте с апатито-франколитовыми залежами подвергаются франколитизации и другим процессам изменения. Так, в фенитах появляется система тонких ветвящихся франколитовых или же шабазито-франколитовых (иногда с мелкочешуйчатым вермикулитом) прожилков (штокверковый или прожилковый тип оруденения, бедные руды с содержанием $P_2O_5$=4—8 вес.%). В зонах интенсивного дробления пород в осевых частях франколитовых жил появляются многочисленные полости, в результате чего порода становится кавернозной. В ийолитах, кроме названных минералов, вблизи от этих прожилков нефелин вначале замещается канкринитом, а затем натролитом и шабазитом и, наконец, галлуазитом.

Франколитизированные магнетитовые руды распространены главным образом в пределах железорудного месторождения; в настоящее время они почти полностью выработаны. Эти руды имеют кавернозное ноздреватое строение за счет интенсивного выщелачивания кальцита и отчасти продуктов изменения форстерита. В рудах также появляется

система ветвящихся франколитовых прожилков, рассекающих все первичные минералы руд. Вблизи от франколитовых жил форстерит замещается бурым землистым агрегатом гидрохлорита, монтмориллонита (?) и гидроокислов железа, а в некоторых участках — сунгулитом. По флогопиту и тетраферрифлогопиту развивается вермикулит, а магнетит замещается гематитом и затем лимонитом.

Наиболее интенсивной переработке в зоне развития франколитсодержащих пород подвергаются карбонатиты. Так, были случаи полного метасоматического замещения верхней части жил карбонатитов франколитом с сохранением их текстурных особенностей (например, полосчатой или пятнистой текстур). Во франколитизированных карбонатитах наблюдаются «теневые» структуры — заметные признаки ромбоэдрической спайности, отмечавшиеся ранее Г. С. Курбатовой (Курбатова, Ганнибал, 1972).

Все разновидности франколитизированных вмещающих пород образуются в связи с воздействием на них процесса вторичной фосфатизации вблизи контакта с залежами франколитсодержащих пород.

## МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ ФРАНКОЛИТСОДЕРЖАЩИХ ПОРОД

Во всех разновидностях франколитсодержащих пород установлено присутствие реликтовых минералов, принадлежащих различным вмещающим породам, и минералов стадий франколитизации и гипергенеза. Реликтовые минералы во франколито-вермикулитовых, апатито-франколитовых брекчиевидных и вермикулито-псиломелановых породах встречаются в виде обломков зерен или их агрегатов. Образование основной массы франколита и некоторых сопутствующих ему минералов относится автором к низкотемпературной гидротермальной стадии, названной стадией франколитизации. Многие минералы, образование которых началось совместно с франколитом, возникали затем и гипергенным путем. Четко отделить гипергенные минералы от эпитермальных оказалось крайне затруднительно прежде всего ввиду двойственного их происхождения. Сам франколит в условиях выветривания местами лишь преобразовывался и частично переотлагался.

Наиболее распространенным минералом франколитсодержащих пород (см. таблицу) является франколит, который встречается в виде нескольких морфологических разновидностей, различающихся по окраске, агрегатному строению, некоторым физическим свойствам и времени образования. К наиболее ранней генерации относятся гомоосевые псевдоморфозы по апатиту (каймы шириной 0,05—0,1 мм).

Вторая генерация франколита (и отчасти карбонатгидроксилфторапатита) представлена мелкозернистыми агрегатами, слагающими не менее 50% массы цемента апатито-франколитовых пород.

К третьей генерации отнесен франколит, образующий зональные корочки, прожилки, почковидные агрегаты и сферолиты. Толщина корочек и прожилков 1—3 мм; под микроскопом отчетливо наблюдается их параллельно-волокнистое или радиально-лучистое строение, а также тонкая микрозональность.

К четвертой генерации относятся плотные фарфоровидные сплошные массы франколита, цементирующие обломки различных пород, включая апатито-франколитовые породы с прожилками франколита третьей генерации. Наиболее изученной является третья генерация франколита. Сведения о химическом составе, оптических свойствах и параметрах элементарной ячейки франколита этой генерации приведены в работах (Каледонский комплекс..., 1965; Курбатова, Ганнибал, 1972).

**Минеральный состав франколитсодержащих пород Ковдорского массива**

| Минералы | | Породы, подвергшиеся франколитизации | | |
|---|---|---|---|---|
| | | фениты и фенитизированные гнейсы | ийолиты и мельтейгиты | магнетитовые руды, апатито-форстеритовые породы, существенно апатитовые породы, карбонатиты |
| Реликтовые (наиболее обычные) | Главные | Калиевые полевые шпаты (преимущественно микроклины), плагиоклазы (олигоклаз, олигоклаз-альбит, альбит), щелочные пироксены (эгирин-авгит, эгирин-диопсид, эгирин) | Нефелин, щелочные пироксены (эгирин-авгит, эгирин-диопсид), диопсид, железистый флогопит, биотит | Магнетит, форстерит, апатит, кальцит |
| | Второстепенные | Нефелин, биотит, актинолит, кварц, кальцит | Гастингсит, волластонит, калиевый полевой шпат, содалит, канкринит, цеолиты (натролит и др.) | Флогопит, тетраферрифлогопит, железистый флогопит, доломит, клиногумит, тремолит-рихтерит, серпентин, хлориты |
| | Акцессорные | Сфен, апатит | Апатит, сфен, шорломит | Бадделеит, пирохлор, гатчеттолит, циркелит, ильменит, циркон, гематит, шпинель |
| Стадий франколитизации и гипергенеза | Главные | Франколит, вермикулит, шабазит | | Франколит |
| | Второстепенные | Гидрослюды, хлорит, монтмориллонит, нонтронит, галлуазит, гидрохлориты (?), вторичный кальцит, крандаллит, гидроокислы железа | | Вермикулит, гидрофлогопит, лизардит (сунгулит), монтмориллонит, нонтронит, вторичный кальцит, коллинсит, крандаллит, гидрохлорит, малахит, вивианит, псевдомалахит, барит, гематит, гидроокислы железа и марганца |

Примечание. Подчеркнуты минералы, которые предполагается использовать при комплексной переработке руд.

## ВОПРОСЫ ГЕНЕЗИСА ПОРОД АПАТИТО-ФРАНКОЛИТОВОГО КОМПЛЕКСА

По вопросам генезиса франколитсодержащих пород и самого франколита в щелочно-ультраосновных комплексах высказывались самые различные мнения (Каледонский комплекс..., 1965; Афанасьев, 1966; Егоров, 1968; Занин, Жирова, 1972; Курбатова и др., 1972; Капустин, 1971, 1973; Терновой и др., 1976), однако многое еще остается спорным.

По нашим представлениям при решении вопросов генезиса пород апатито-франколитового комплекса необходимо учитывать следующее:

1. Породы этого комплекса генетически связаны со щелочно-ультраосновными многофазными интрузивными комплексами и во всех известных месторождениях они сформировались позже карбонатитов и тяготеют к полям их распространения.

2. Для многих месторождений доказано, что франколитсодержащие породы имеют незначительное распространение на глубину от уровня современной поверхности. Форма тел данных пород жилоподобная, воронкообразная, грибообразная либо покровообразная с многочисленными ответвлениями книзу. В Ковдорском массиве эти тела приурочены к системе полукольцевых разломов, столь типичных для всех интрузий центрального типа. Морфология залежей франколитсодержащих пород весьма сходна с таковой тел туфобрекчий, агломератов, а также зон алунитизированных пород, развитых вблизи от некоторых вулканов (Зеленов, 1972).

3. Франколитсодержащие породы характеризуются специфическими текстурными и структурными особенностями. Для них типичны брекчиевые и кавернозные текстуры, структура цемента — крустификационная.

4. В карбонатитах, вмещающих или подстилающих тела франколитсодержащих пород, отсутствуют признаки развития карста или мощного выщелачивания карбонатного материала, а также последующего его переотложения в виде известковых туфов.

5. Все минералы, сопутствующие франколиту (цеолиты, крандаллит, сунгулит, вермикулит, монтмориллонит, галлуазит, гидроокислы железа, марганца и др.), относятся к низкотемпературным образованиям. Особо следует отметить интенсивное окварцевание пород вблизи от устья воронкообразных ответвлений франколитсодержащих пород.

6. Формирование комплекса франколитсодержащих пород происходило по крайней мере в три стадии и сопровождалось повторным брекчированием и дроблением пород с последовательной цементацией обломков различными генерациями франколита.

Сопоставляя все вышеизложенное, наиболее вероятной представляется следующая схема формирования комплекса апатито-франколитовых пород. На последних этапах образования карбонатитов происходило накопление летучих компонентов (главным образом $CO_2$ и F) и фосфора. В связи с этим вдоль системы полукольцевых разломов и в отдельных локальных центрах отмечались выбросы обломочного материала в результате возрастания роли эксплозивных явлений, имевших место на относительно высоких уровнях и в кровле Ковдорского массива. Формирование франколитсодержащих пород связано с интенсивным и неоднократным дроблением пород, сопровождавшимся активной гидротермальной деятельностью с отложением франколита в трещинах и полостях в зонах дробления пород. Кристаллизация франколита в виде крустификационных натечных агрегатов происходила, вероятно, из сильно пересыщенных, возможно, коллоидных (?) растворов.

Источник магнезиально-кремнистых, а затем фосфатоносных растворов мог быть глубинным, как и для всех апатитоносных пород железорудного и карбонатитового комплексов. Нельзя, однако, исключить

возможность частичного заимствования фосфора гидротермальными растворами из подстилающих апатитоносных пород, в частности из карбонатитов. Обращает на себя внимание относительно более высокое содержание фтора во франколите по сравнению с апатитом наиболее поздней генерации. Это свидетельствует о закономерном возрастании концентрации фтора в минералообразующем растворе, что может служить еще одним доказательством эндогенной природы основной массы франколита.

В завершающую стадию минералообразования — стадию гепергенеза — происходило также образование некоторых минералов, характерных для кор выветривания: гидроокислов железа и марганца, монтмориллонитов, гидрохлорита (?), малахита и ряда других. Установить отличие гипергенных минералов от тех, которые генетически связаны со стадией франколитизации, весьма затруднительно.

Франколитсодержащие породы (руды) Ковдорского массива, таким образом, рассматриваются как полигенные образования.

## ЛИТЕРАТУРА


**Афанасьев А. П.** Минералогия доледниковой коры выветривания Кольского полуострова и приуроченных к ней месторождений вермикулита. М.— Л., «Наука», 1966. 170 с.

**Егоров Л. С.** Апатит в Маймеча-Котуйском комплексе ультраосновных щелочных пород.— В кн.: Апатиты. М., «Недра», 1968, с. 227—233.

**Егоров Л. С.** Классификация и генезис апатитовых руд карбонатитовых комплексов.— В кн.: Апатитоносность Севера Сибири. Л., 1976, с. 46—59. (Тр. НИИГА).

**Занин Ю. Н., Жирова Л. Т.** К вопросу об условиях образования фосфатных брекчий Маймеча-Котуйской провинции ультраосновных — щелочных пород.— «Докл. АН СССР», 1972, т. 205. № 3, с. 692—695.

**Зеленов К. К.** Вулканы как источник рудообразующих компонентов осадочных толщ. М., «Наука», 1972. 214 с.

**Каледонский** комплекс ультраосновных, щелочных пород и карбонатитов Кольского полуострова и Северной Карелии. М., «Недра», 1965. 772 с.

**Капустин Ю. Л.** Минералогия карбонатитов. М., «Наука», 1971. 288 с.

**Капустин Ю. Л.** Минералогия коры выветривания карбонатитов. М., «Недра», 1973. 198 с.

**Курбатова Г. С., Ганнибал Л. Ф.** Геохимия фосфора и основные типы апатитовой минерализации в пределах Ковдорского массива.— В кн.: Перспективы развития ковдорского промышленного комплекса. Апатиты, 1972.

**Курбатова Г. С., Ганнибал Л. Ф., Дудкин О. Б.** Вещественный состав и генетические особенности франколитовой брекчии Ковдорского массива.— «Докл. АН СССР», 1972, т. 207, № 5, с. 1208—1211.

**Терновой В. И., Чуева М. Н., Евангулова Е. Е., Белова А. Н.** К генезису Ковдорского апатито-франколитового месторождения.— «Зап. Всес. минерал. об-ва», 1976, ч. 105, вып. 2, с. 241—247.


## НАТЕЧНЫЙ ФОСФОРИТ ПЕЩЕРЫ АРХЕОЛОГИЧЕСКОЙ (Кузнецкий Алатау)


*Р. А. ЦЫКИН*

*Красноярский институт цветных металлов*


Находки фосфоритов в пещерах обычны (Максимович, 1961). В большинстве случаев это вещество биогенного происхождения — в различной степени минерализованные кости млекопитающих, гуано летучих мышей, каменных голубей и других пернатых. Значительно реже встречаются инфильтрационные фосфориты, залегающие в трещинах, на стенах и днище полости. Такие образования могут рассматриваться как указание на повышенную фосфатность пород, в которых образована пещера.

До настоящего времени фосфоритоносность карбонатных пород Сыйской площади, расположенной в бассейне Белого Июса, не была отмечена, хотя эта площадь детально исследована и здесь выделен стратотипический разрез кембрийской системы региона.

Геологические исследования на рассматриваемой территории проводили Я. С. Эдельштейн (1932), А. Н. Чураков (1932), В. М. Ярошевич (1962), Е. В. Широкова и Л. Н. Репина (1964) и другие исследователи, отметившие ее сложное складчато-блоковое строение.

Карбонатные породы участка представлены светлыми массивными и реже слоистыми известняками и доломитами. В известняках во многих местонахождениях обнаружена фауна археоциат и трилобитов, водорослевая флора.

Карбонатные породы интенсивно поражены карстом, формы которого осложняют склоны долин рек Белый Июс, Малая Сыя, Тюрим и их притоков. Кроме того, здесь обнаружено более 20 карстовых пещер, несколько простых гротов и арок. Эти карстопроявления вызывали интерес многих исследователей района начиная с конца XVIII в.

Путешествуя по Кузнецкому Алатау в 1771 г., П. С. Паллас сообщил о Селитряной пещере по Белому Июсу, в которой было добыто около 16 пудов селитры (Максимович, Костарев, 1964). Позднее (Строльман, 1834) появилось указание о накоплении в Тохзасских пещерах по Белому Июсу горного каменного масла (мумиё). С. И. Гуляев (1871, с. 278) сообщал: «в обрывах, на высоте 10—20 сажен от воды, часто попадаются пещеры, в которых татары, живущие в улусе Тарчинском, собирают ежегодно в августе... вещество темно-бурого цвета, называемое ими горным маслом». Распустив его в воде, они употребляют его как универсальное лекарство. Эти сведения представляются сомнительными. На тех высотных отметках (около 450 м над уровнем моря), о которых сообщает С. И. Гуляев, мумиё в восточной части Алтае-Саянской горной области не образуется. Кроме того, в настоящее время мумиё в пещерах участка не встречается. Коричневые налеты, отобранные нами в пещере Археологической, представлены фосфоритом, а в других исследованных пещерах аналогичных налетов не обнаружено.

Легкодоступные пещеры и гроты участка (Археологическая, Проскурякова, Тохзасский) обследовались археологами (Проскуряков, 1889; Окладников и др., 1975), в них обнаружены стоянки палеолита и неолита, кости животных верхнего плейстоцена. Некоторые пещеры содержат кальцитовые и доломитовые натечные отложения, пещерные льды и представляют интерес для туризма и карстоведения (Цыкин и др., 1974).

Пещера Археологическая находится в правом борту долины р. Малая Сыя, примерно в 0,8 км выше ее устья. Вход в полость расположен в основании скального обнажения в 4 м выше тальвега долины. Вода реки в этой части долины поглощается подрусловым карстом, вследствие чего поток в сухие сезоны исчезает.

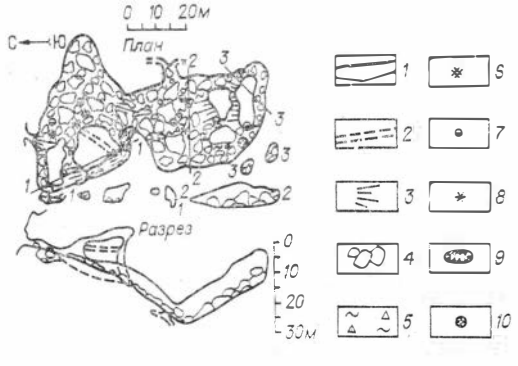



*Рис. 1.* План и разрез пещеры.

*1* — контуры полости; *2* — контуры ходов, накладывающихся на основные (на плане) и находящихся за линией разреза; *3* — наклон поверхности дна; *4* — глыбы; *5* — суглинок со щебнем; *6* — места находок костей животных; *7* — то же, фосфорита; *8* — капеж воды; *9* — устье колодца; *10* — органная труба.

Пещера имеет сложную морфологию (рис. 1). За узким треугольным входом расположен низкий грот Верхний размером 25×30 м. Дно его наклонено в южном направлении и завалено крупными глыбами известняка. В западной части грота имеются кольцевые и тупиковые наклонные ходы, лазы и один колодец. Нижний грот, дно которого опускается на 25 м ниже тальвега долины р. Малая Сыя, также наклонный, но уже в северном направлении, размеры его 40×30 м. В южном конце грота есть кольцевые проходы. Дно грота выстилают крупные глыбы известняка, редко доломита, между которыми встречаются скопления серовато-бурого суглинка.

Хотя грот Нижний опускается значительно ниже русла реки, расположенной в нескольких десятках метров, в нем нет ни озер, ни ручьев, что связано, вероятно, с дренирующей ролью подруслового карста.

Пещера использовалась в культовых целях в эпохи неолита и бронзы, о чем свидетельствуют находки кострищ, керамики, костяных изделий, большого количества расщепленных костей животных, бус и других предметов материальной культуры, сделанные местным краеведом Ф. И. Кирилловым.

Корки фосфорита обнаружены автором в отдельных точках, рассредоточенных по всей площади пещеры. Они наблюдались на потолке, стенах, на поверхности и боковых гранях каменных глыб гравитационных отложений. Площадь корок составляла от 5—10 до 100 см², толщина не превышала 2—3 мм. Цвет их темно-коричневый, верхняя поверхность глянцевая, нижняя — ноздреватая. Корки легко отслаиваются от известняка, но крошатся.

Вещество корок изучалось химическим, рентгенографическим, термографическим, приближенно-количественным спектральным анализами, методом ИК-спектрографии.

Рентгеновский анализ проведен в научно-исследовательской лаборатории завода «Сибэлектросталь» Е. П. Петуховым методом порошков в камере РКД-57,3 мм при железном антикатоде. Анализировались исходная проба и прокаленная в течение 1 ч при температуре 600°С. Проба дала слабую, с небольшим числом размытых линий порошкограмму. Прокаливание почти не изменило ее характер, исчезли только линии карбоната, размытость остальных линий сохранилась. Расшифровка порошкограмм позволила диагностировать минерал группы апатита с примесью кварца и арагонита (см. таблицу).

**Результаты рентгеноструктурного анализа фосфорита**

| Проба | | Арагонит | | Кварц | | Апатит | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| *I* | $\frac{d}{n}$ | *I* | $\frac{d}{n}$ | *I* | $\frac{d}{n}$ | *I* | $\frac{d}{n}$ |
| 2 | 4,26 | 6 | 4,28 | 5 | 4,24 | — | — |
| 1 | 3,77 | 4 | 3,74 | — | — | — | — |
| 4 | 3,45 | — | — | — | — | 3 | 3,43 |
| 5 | 3,33 | 3 | 3,34 | 10 | 3,34 | — | — |
| 3 | 3,05 | — | — | — | — | 3 | 3,06 |
| 8 | 2,89 | — | — | — | — | 10 | 2,80 |
| 1 | 2,47 | — | — | 5 | 2,45 | — | — |
| 4 | 2,28 | — | — | 5 | 2,28 | — | — |
| 2 | 2,14 | — | — | — | — | — | — |
| 2 | 1,95 | — | — | — | — | 3 | 1,94 |
| 4 | 1,84 | — | — | — | — | 6 | 1,84 |
| 2 | 1,73 | — | — | — | — | 3 | 1,72 |
| 1 | 1,64 | 2 | 1,63 | — | — | — | — |
| 2 | 1,54 | 4 | 1,55 | 9 | 1,54 | — | — |
| 3 | 1,46 | — | — | — | — | 2 | 1,47 |
| 3 | 1,38 | — | — | 8 | 1,38 | — | — |

ИК-спектр вещества корки получен на приборе UR-20 в Институте геологии и геофизики СО АН СССР В. Н. Столповской. Преобладающим минералом является несовершенный даллит с пониженным содержанием $CO_3^{2-}$ (около 1,5%). При прогреве пробы в течение 3 ч при 400°С из нее уходит значительная часть воды, но ИК-спектр фосфата не изменяется, что свидетельствует о незначительном содержании $OH^{1-}$ (рис. 2).

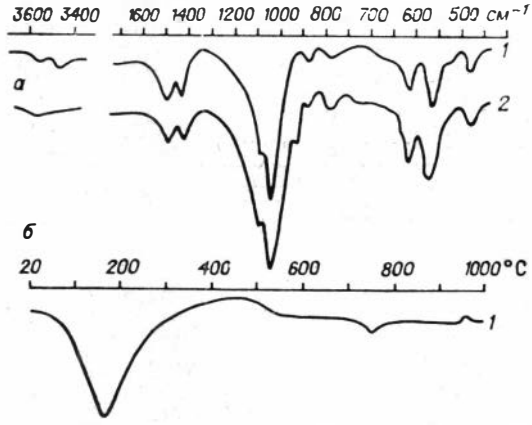



*Рис. 2.* ИК-спектры (*а*) и термограмма (*б*) исходного (*1*) и прокаленного (*2*) образцов.

На термограмме, полученной в Термической лаборатории Красноярского геологического управления М. В. Челышевой, видно значительное выделение из образца воды в интервале температур 40—260°, слабый эндотермический эффект при 750°С и экзотермический при 960°С. С учетом данных других видов анализа можно сделать вывод о наличии в образце аморфной фазы — аллофаноида.

Химический анализ средней пробы из собранных корок, выполненный в Центральной лаборатории Красноярского геологического управления, показал следующие содержания компонентов (вес. %): п. п. п. — 13,66; $SiO_2$—18,64; $Al_2O_3$—4,19; $Fe_2O_3$—2,41; FeO—1,73; MnO—0,10; CaO—28,86; MgO—4,22; $Na_2O$—0,39; $K_2O$—0,62; $P_2O_5$—24,39; F—0,36; сумма — 100,01; (99,86 с поправкой на О, эквивалентный $F_2$); S — 0,20; $CO_2$ — 4,62. Приближенно-количественный спектральный анализ, произведенный в той же лаборатории на приборе ДФС-8 методом просыпки, показал присутствие следующих элементов ($n \times 10^{-3}$%): Pb—2; Cu—8; Zn—100; V—2; Ni—1; Ti—200; Mn—150; Ca—1; Ba—200; Sr—10; Zr—3; B—3; Ag—0,3; Mo—0,1.

Расчет молекулярных количеств окислов показывает некоторый дефицит CaO в пробе относительно количества $P_2O_5$. Часть CaO к тому же входит в состав арагонита, присутствующего в пробе. В связи с этим следует предполагать возможность вхождения в фосфатную фазу катионов $Mg^{2+}$, $Na^{1+}$ и $Fe^{2+}$. Не исключена связь части фосфора с аллофаноидом (Чухров, 1955).

Наиболее вероятным является инфильтрационное происхождение исследованного фосфорита из растворов, просачивающихся в пещеру. В таком случае в породах кровли ее можно ожидать слои, обогащенные фосфором. Они остаются незамеченными вследствие недостаточной обнаженности местности.

Автор выражает искреннюю признательность Ю. Н. Занину, Е. П. Петухову, В. Н. Столповской и М. В. Челышевой за помощь в подготовке статьи.

## ЛИТЕРАТУРА

**Гуляев С. И.** О горном каменном масле в Енисейской губернии— «Изв. Русского геогр. об-ва», 1871, т. VI, № 8, с. 278.

**Максимович Г. А.** Фосфориты пещер.— В кн.: Пещеры. Пермь, 1961, с. 53—62.

**Максимович Г. А., Костарев В. П.** Карстовая область Кузнецкого Алатау.— «Научные труды Пермского политехн. ин-та», 1964, сб. 12, вып. 2, с. 82—86.

**Окладников А. П., Оводов Н. Д., Рыбаков С. А.** Грот Проскурякова — новая палеолитическая стоянка в Хакасии.— «Бюл. Комисс. по изуч. четверт. периода», 1975, № 4.

**Проскуряков П. С.** Июсские пещеры.— «Изв. Вост.-Сиб. отд. Русского геогр. об-ва», 1889, т. XX, № 2, с. 32—34.

**Строльман.** Геогностическое описание гор, заключающихся между верховьями Чулыма в Енисейской губернии.— «Горн. журн.», 1834, ч. 3, с. 194.

**Цыкин Р. А., Цыкина Ж. Л., Добровольский М. Н.** Пещеры Красноярского края. Красноярск., Кн. изд-во, 1974. 103 с.

**Чураков А. Н.** Кузнецкий Алатау. Очерки по геологии Сибири. М., Изд-во АН СССР, 1932. 119 с.

**Чухров Ф. В.** Коллоиды в земной коре. М., Изд-во АН СССР, 1955. 671 с.

**Широкова Е. В., Репина Л. Н.** Тюрим-Ефремкинский опорный разрез кембрия в Кузнецком Алатау.— В кн.: Новые данные по геологии юга Красноярского края. Красноярск, 1964, с. 60—89.

**Эдельштейн Я. С.** Геологический очерк Минусинской котловины и прилегающих частей Кузнецкого Алатау и Восточного Саяна. Очерки по геологии Сибири. М., Изд-во АН СССР, 1932. 59 с.

**Ярошевич В. М.** Стратиграфия синийских и кембрийских отложений Батеневского кряжа, хребта Азыр-Тал и бассейна р. Белый Июс. Новосибирск, РИО СО АН СССР, 1962. 186 с.

## БЕРИЛЛИЙ В ФОСФОРИТАХ

*Н. А. ГРИГОРЬЕВ*

*Институт геологии и геохимии УНЦ АН СССР, Свердловск*

Бериллий токсичен и подлежит изучению в связи с проблемой охраны окружающей среды. Среди растений, способных к существенному его поглощению, имеются культурные, в частности пшеница (Тиссен, 1954). Атомы этого элемента, рассеянные в эндогенных породообразующих силикатах, почти недоступны для растений. Частичный переход их в природные растворы возможен лишь при замещении этих силикатов глинистыми минералами (Григорьев, 1970), протекающем весьма медленно. Однако та часть бериллия, которая растворяется при выветривании, связывается в дальнейшем сравнительно слабо (Григорьев, 1970). В результате в осадочных толщах постоянно накапливаются его ионы, способные относительно легко переходить в растворы, особенно в кислой среде. К ним относятся и связанные в составе фосфатов (Григорьев, 1970). Поэтому в условиях резкого возрастания использования фосфорных удобрений становится актуальным вопрос о распределении и особенно о форме нахождения бериллия в исходном сырье, в частности в фосфоритах.

Содержание бериллия в фосфоритах несколько выше, чем во вмещающих породах (Холодов, 1973). В зоне выветривания оно дополнительно повышается (Смирнов, 1959). Тем не менее тысячами анализов (преимущественно полуколичественных спектральных) установлено, что его величина обычно не превосходит 10 г/т и лишь в отдельных участках достигает десятков и первых сотен граммов на тонну (Краускопф, 1959; Смирнов, 1959; Culbrandsen, 1960; Ясырев, 1964; Григорьев, 1970; Холодов, 1973; и др.). Такие участки встречаются в месторождениях различного генезиса, но чаще — в континентальных. Появлению их способствует формирование фосфоритов в районах развития кислых и щелочных горных пород, наличие процессов растворения и повторного осаждения фосфатного вещества. В частности, они типичны для Антоновско-Липовской группы мелких проявлений континентальных хемогенных фосфоритов (Урал), сформировавшихся в пределах экзоконтакта гранитного массива. Для континентального же Телекского месторождения (Сибирь), расположенного в районе широкого развития эффузивных и интрузивных горных пород, содержащих 4—19 г/т бериллия, судя по результатам 1070 полуколичественных спектральных анализов (выборочно проверенных количественными методами), присутствие бериллия в количестве выше 10 г/т характерно для относительно неболь-

ших участков. Часть их, включая наибольший (ширина 10 м; 18—140 г/т Be; анализ химический), находится во вторичных фосфоритах, залегающих на доломитах, в том числе в типично метасоматических «брекчиевых»; часть — в фосфоритах, залегающих среди продуктов выветривания эффузивов, переотложенных в карстовых депрессиях. Но большинство изученных автором участков повышенного содержания бериллия приурочено к зонам развития алюминиевых фосфатов. Статистические подсчеты показывают тенденцию увеличения содержания бериллия от нижних горизонтов к верхним (Григорьев и др., 1973). Поведение этого элемента при минералообразовании изучено на примере трех специально подобранных образцов. Первый представляет метасоматический «брекчиевый» фосфорит, сформировавшийся в результате развития тонкокристаллических минералов группы апатита в доломите по частой сетке трещин. Содержание $P_2O_5$ в реликтах доломита 0,01%; Be в реликтах доломита 0,2—1,1 г/т, в среднем — 0,6; в минералах группы апатита — 0,4—0,72 г/т, в среднем — 0,6. Расчет изообъемным методом показывает, что фосфор в данном случае привнесен, а бериллий заимствован из доломита. Второй образец представляет случай замещения сильно выветрелого мрамора пористыми колломорфными агрегатами минералов группы апатита. Содержание $P_2O_5$ в мраморе 1,0%; Be в мраморе 0,9 г/т; в минералах группы апатита — 3,0 г/т. Последние 2/3 части бериллия заимствованы из подземных вод, т. е. он привносился, хотя и менее интенсивно, чем фосфор. Третий образец представляет случай развития радиально-лучистого вавеллита по тонкокристаллическому крандаллиту. Содержание $P_2O_5$ в вавеллите (34,05%) несколько выше, чем в крандаллитах данного месторождения (24,9—29,81%); Be в крандаллите — 13 г/т; в вавеллите — 58 г/т. Приблизительный расчет показывает, что процесс минералообразования протекал здесь с выносом кальция и, возможно, отчасти фосфора. Бериллий привносился. Вавеллитом из крандаллита заимствована только 1/3 часть этого элемента.

Результаты изучения формы нахождения бериллия в гидроксилкарбонатапатите, крандаллите и вавеллите с данного месторождения нами опубликованы ранее. Практически мономинеральные образцы из участков с повышенным содержанием рассматриваемого элемента дробились. Материал крупностью 0,1—0,2 мм делился на ряд фракций в тяжелых жидкостях. При этом бериллий по фракциям распределялся пропорционально распределению фосфатов (табл. 1). При фильтрации через пробы соляной кислоты различной концентрации он тоже переходил в раствор примерно пропорционально растворению отмеченных минералов.

На основании этих результатов был сделан вывод о достаточно тонком, вероятно изоморфном, рассеянии его в фосфатах кальция и алюминия. Для оценки вероятной роли конкретных минералов как носителей бериллия представляют интерес результаты фазового динамического растворения пробы рыхлого песчанистого вторичного фосфорита с «фоновым» содержанием этого элемента (5,4 г/т). При фильтрации соляной кислоты через материал крупностью 0,1—0,2 мм в раствор перешло 99% бериллия, из них 72% — при растворении карбонатапатита и 27% — при растворении крандаллита (табл. 2).

Близкие результаты показало фазовое динамическое растворение фосфатоносной кварцево-гидрослюдистой породы (суглинка), содержащей 12 г/т бериллия и 10% гидроксилкарбонатапатита. Полученные результаты свидетельствуют о том, что минералы группы апатита главные, хотя и не единственные носители бериллия в собственно фосфоритах и фосфатоносных рыхлых породах. Но если это положение верно, то при любых способах обогащения, не предусматривающих растворения фосфатов, основная масса бериллия должна попадать в фосфатный концентрат. Имеющиеся данные подтверждают это. По А. И. Смир-

Таблица 1

**Распределение бериллия по фракциям фосфатов (анализ количественный спектральный)**

| № пробы | Фосфат | Удельный вес фракций | Be, г/т* | Распределение по фракциям, % | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | | фосфат | Be |
| 4 | Гидроксилкарбонатапатит | <2,58 | 47 | — | — |
| | | 2,58—2,73 | 50 | 1 | 1 |
| | | 2,73—2,95 | 61 | 9 | 8 |
| | | 2,95—3,01 | 76 | 12 | 14 |
| | | 3,01—3,25 | 65 | 78 | 77 |
| 8 | Крандаллит | <2,48 | 94 | 4 | 3 |
| | | 2,48—2,52 | 72 | 28 | 21 |
| | | 2,52—2,57 | 83 | 40 | 33 |
| | | 2,57—2,64 | 100 | 12 | 13 |
| | | 2,64—2,68 | 110 | 14 | 15 |
| 36 | Крандаллит | <2,73 | 72 | 5 | 5 |
| | | 2,73—2,80 | 100 | 46 | 59 |
| | | 2,80—2,95 | 58 | 45 | 32 |
| | | >2,95 | 76 | 4 | 4 |
| 33 | Вавеллит | <2,26 | 58 | 1 | 1 |
| | | 2,26—2,36 | 86 | 9 | 11 |
| | | 2,36—2,38 | 61 | 47 | 44 |
| | | 2,38—2,40 | 61 | 37 | 35 |
| | | 2,40—2,59 | 72 | 6 | 6 |

* В пересчете на чистый фосфат.

нову (1959), в Каратау фосфатные фракции содержат в 5—10 раз больше бериллия, чем карбонатные и кремнистые. По А. П. Ясыреву (1964), на Щигровском месторождении он распределялся почти равномерно по различным продуктам, а на Брянском концентрировался в фосфоритной муке.

Автором изучены навески от продуктов экспериментального обогащения типовых проб фосфоритов месторождений Нымзас и Белкинского, выполненного в ГИГХСе. В первом месторождении бериллий

Таблица 2

**Результаты фазового динамического растворения форсфорита (проба 22) и фосфатоносной кварцево-гидрослюдистой породы (проба 7)**

| № пробы | Растворитель—концентрация, % | Время растворения, ч | Растворяющийся минерал | Растворилось, % | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | | вещества | Be |
| 22 | HCl—0,1 | 4,0 | Карбонатапатит | 24 | 24 |
| | HCl—0,5 | 4,0 | » | 38 | 48 |
| | HCl—5,0 | 3,5 | Крандаллит | 6 | 4 |
| | HCl+$HNO_3$ (конц.) | 5,5 | » | 6 | 23 |
| | Всего . . . . . | | | 74 | 99 |
| 7 | HCl—0,1 | 4,0 | Гидроксилкарбонатапатит | 9,4 | 48 |
| | HCl—0,5 | 4,0 | То же | 0,6 | 3 |
| | HCl—5,0 | 3,5 | ? | 0,1 | 9 |
| | HCl+$HNO_3$ (конц.) | 5,5 | Гидроокислы железа и марганца | 17,5 | 17 |
| | Всего . . . . . | | | 27,6 | 77 |

распределился по всем продуктам примерно равномерно (3,6—4,1 г/т), во втором — его содержание в фосфатном концентрате (3,0—4,2 г/т) оказалось в 2,7—3,0 раза больше, чем в «хвостах».

Полученный материал свидетельствует о том, что участки повышенного содержания бериллия образуются преимущественно на различных стадиях переосаждения фосфатного вещества в континентальных условиях. Значительная часть этого элемента в подобных участках находится в составе алюминиевых фосфатов, но в целом в фосфоритах главными носителями бериллия, вероятно, являются минералы группы апатита. При решении вопроса о характере использования фосфоритов для производства удобрений в каждом конкретном случае должны учитываться данные о содержании в них бериллия.

### ЛИТЕРАТУРА


**Григорьев Н. А.** О поведении бериллия в зоне гипергенеза.— «Геохимия», 1970, № 9, с. 1096—1104.

**Григорьев Н. А., Покровский П. В., Утяшев Г. М., Бушляков И. Н.** О форме нахождения бериллия в фосфоритах.— «Литология и полезные ископаемые», 1973, № 3, с. 135—138.

**Краускопф К.** Осадочные месторождения редких металлов.— В кн.: Проблемы рудных месторождений. М., Изд-во иностр. лит., 1959, с. 375—425.

**Смирнов А. И.** Новые данные по элементарному составу фосфоритов бассейна Каратау.— «Докл. АН СССР», 1959, т. 125, № 1, с. 177—180.

**Тиссен С.** Геохимические и фитобиологические связи в свете прикладной геофизики.— В кн.: Геохимические методы поисков рудных месторождений. М., Изд-во иностр. лит., 1954, с. 325—372.

**Холодов В. Н.** Распределение элементов-примесей в Курымско-Чулактауских отложениях Каратау (Казахстан).— «Геохимия», 1973, № 7, с. 1046—1055.

**Ясырев А. П.** Микроэлементы в пластовых и желваковых фосфоритах некоторых месторождений центральных районов СССР.— «Литология и полезные ископаемые», 1964, № 3, с. 66—76.

**Gulbrandsen R. A.** Minor elements in phosphorites of the Phosphoria formation.— "Econ. Geol.", 1960, v. 55, N 6, p. 1333.


## ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ФОСФОРНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ НОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ НА ЭКСТРАКЦИОННУЮ ФОСФОРНУЮ КИСЛОТУ И УДОБРЕНИЯ


*В. Ф. КАРМЫШОВ, О. И. КУРТЕВА, А. Н. МОНТВИЛЕНЕ*

*НИУИФ, Москва*


В связи с быстрым развитием сельского хозяйства и постоянным ростом потребности в фосфорсодержащих продуктах в настоящее время остро стоит вопрос расширения базы фосфатного сырья. Об этом наглядно свидетельствует табл. 1.

В разведанные отечественные запасы фосфатов наряду с высококачественным кольским апатитовым концентратом входят и бедные фос-

Таблица 1

**Рост потребности сельского хозяйства в фосфорсодержащих продуктах в перспективе, млн. т $P_2O_5$**

| Наименование | 1975 г. | 1980 г. | Уровень | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | I | II | III |
| Фосфорсодержащие удобрения | 6,06 | 10,1 | 15,6 | 18,6 | 23,3 |
| Кормовые фосфаты | 0,7 | 0,84 | 0,99 | 1,18 | 1,3 |

| Фосфатное сырье | Химический состав, вес. % | Использование фосфатного сырья, % | | | Норма серной кислоты |
|---|---|---|---|---|---|
| | | $K_{раз}$ | $K_{отм}$ | $K_{вых}$ | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| Кольский апатитовый концентрат, дигидратный процесс | $P_2O_5$—39,5; CaO—51,0; F—2,8; $R_2O_3$—1,3—1,4; MgO—0,25 | 98 | 98 | 96 | 100 |
| То же, полугидратный процесс | $P_2O_5$—39,5; CaO—51,0; F—2,8; $R_2O_3$—1,3—1,4; MgO—0,25 | 97 | 98 | 95 | 100 |
| Ошурковский апатитовый концентрат | $P_2O_5$—35; CaO—49; MgO—0,6; $R_2O_3$—3,0; $CO_2$—3,0; F—2,64 | 97 | 98 | 95 | 100 |
| Белозиминский апатитовый концентрат | $P_2O_5$—36,5; CaO—47,9; MgO—1,23; $R_2O_3$—4,36; F—2,83 | 95,5 | 98 | 93,5 | 105 |
| Белозиминский апатитовый концентрат, полученный по схеме с замкнутым водооборотным циклом | $P_2O_5$—35,93; CaO—46,94; $R_2O_3$—5,31; MgO—2,78; F—2,82; $CO_2$—1,9; нераст. ост. — 4,4 | 92,5 | 98—99 | 90,5 | 105 |
| Ковдорский апатито-штаффелитовый концентрат | $P_2O_5$—35,05; CaO—49,89; MgO—1,16; F—3,70; $CO_2$—3,4 | 97 | 98 | 95 | 100 |
| Тоолсе фосфорный концентрат | $P_2O_5$—28,6; CaO—41,2; MgO—1,3; $R_2O_3$—2,5; $CO_2$—4,3; F—2,8 | 97 | 97 | 94 | 100 |
| Северский фосфорный концентрат | $P_2O_5$—26,5; CaO—41,4; $R_2O_3$—5,92; F—2,1; $CO_2$—5,1; MgO—0,65; нераст. ост. — 6,92 | 96 | 97 | 93 | 100 |
| Чилисайский фосфорный концентрат | $P_2O_5$—24,4; CaO—39,3; MgO—0,5; F—3,1; $R_2O_3$—3,1; нераст. ост. 16,1 | 95,5 | 98,5 | — | 100 |

**работки видов фосфатного сырья**

| Расходные коэффициенты на 1 т 100% $P_2O_5$ | | Производительность фильтрации кг/м². ·ч сухого фосфогипса | Состав продукционной фосфорной кислоты, вес. % | Состав аммофоса, вес. % | $\frac{P_2O_{5\,общ}}{P_2O_{5\,усв}} \cdot 100$ в аммофосе, % | $\frac{P_2O_{5\,усв}}{P_2O_{5\,вод}} \cdot 100$, % |
|---|---|---|---|---|---|---|
| фосфат | серная кислота·мнг | | | | | |
| 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 |
| 2,64 | 2,48 | 750 | $P_2O_5$—29—30; $SO_3$—1,5—2,0; F—2,0; $R_2O_3$—0,9 | $P_2O_{5\,общ}$—53,0; $P_2O_{5\,усв}$—52,0; $P_2O_{5\,вод}$—51,0; N—12; $H_2O$—1,0 | 98,0 | 98,0 |
| 2,70 | 2,50 | 1000 | $P_2O_5$—36—37; $SO_3$ до 1; F—1,8; $R_2O_3$—1,0 | $P_2O_{5\,общ}$—53,0; $P_2O_{5\,усв}$—52,0; $P_2O_{5\,вод}$—51,0; N—12; $H_2O$—1,0 | 98,0 | 98,0 |
| 3,01 | 2,58 | 700 | $P_2O_5$—28—30; $SO_3$—1,5—2,0; $R_2O_3$—1,5—1,26; F—1,7—1,9 | $P_2O_{5\,общ}$—51,8; $P_2O_{5\,усв}$—50,8; $P_2O_{5\,вод}$—50,1; N—13,5; $H_2O$—1,0 | 98,0 | 97,0 |
| 2,95 | 2,61 | 750 | $P_2O_5$—28; $SO_3$—2,0—2,5; $R_2O_3$—2,25; F—1,8; MgO—1,09 | $P_2O_{5\,общ}$—50,8; $P_2O_{5\,усв}$—50,6; $P_2O_{5\,вод}$—42,7; N—11; $H_2O$—1,0 | 99,0 | 84,5 |
| 3,05 | 2,65 | 700 | $P_2O_5$—27; $SO_3$—1,6—2,5; MgO—1,8; $R_2O_3$—3,2; F—2,0 | $P_2O_{5\,общ}$—46,8; $P_2O_{5\,усв}$—45,8; $P_2O_{5\,вод}$—40,6; N—10; $H_2O$—1,0 | 98 | 89 |
| 3,00 | 2,63 | 700 | $P_2O_5$—29; $SO_3$—2,0; MgO—1,38; $R_2O_3$—3,06 | $P_2O_{5\,общ}$—51,0; $P_2O_{5\,усв}$—50,0; $P_2O_{5\,вод}$—42,0; N—11; $H_2O$—1,0 | 97 | 84 |
| 3.72 | 2, 74 | 650 | $P_2O$—25; $SO_3$—2,5—3,0; $R_2O_3$—1,1—1,2; MgO—0,8; F—0,9—1,3 | $P_2O_{5\,общ}$—48,0; $P_2O_{5\,усв}$—47,0; $P_2O_{5\,вод}$—44,0; N—11,0; $H_2O$—1,0 | 98 | 93,5 |
| 4,06 | 2,95 | 530 | $P_2O_5$—23,5; $SO_3$—2,0; $R_2O_3$—4,5; F—1,5 | $P_2O_{5\,общ}$—47,5; $P_2O_{5\,усв}$—45,5; $P_2O_{5\,усв}$—34—35; N—11,0; $H_2O$—1,0 | 98—95 | 75—76 |
| — | — | 600 | $P_2O_5$—18,0; $SO_3$—2,2—2,5; F—1,5—1,7; $R_2O_3$—2,2—2,5; MgO—0,5 | $P_2O_{5\,общ}$—47,0; $P_2O_{5\,усв}$—46,0; $P_2O_{5\,вод}$—37,0; N—10,5; $H_2O$—1,0 | 99 | 80 |

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---|---|---|---|---|---|
| Каратау (руда) | $P_2O_5$—24,5; MgO—3—4; $CO_2$—6—7; F—2,3+0,2; $R_2O_3$—1,5; CaO—42,0 | 95 | 97 | 92 | 101 |

фатные руды месторождений центральной части СССР, Казахстана и Сибири. В ряде случаев химическая переработка таких руд становится экономически невыгодной. Поэтому важной задачей является своевременное проведение технико-экономической оценки использования в химической промышленности фосфатов новых месторождений.

В НИУИФе за последние несколько лет в процессе кислотной переработки изучены фосфорные концентраты многих отечественных месторождений: Ошурковский, Белозиминский (коры выветривания) апатитовые концентраты, а также фосфорные концентраты Хубсугульского, Чилисайского, Северского месторождений, ряд образцов концентратов Ковдорского месторождения. Изучены также некоторые зарубежные фосфорные концентраты: Акашат (Ирак), Абу-Тартур (АРЕ), несколько сирийских образцов, вьетнамский апатитовый концентрат.

Первой стадией процесса производства большинства концентрированных фосфорных удобрений является процесс получения фосфорной кислоты, заключающийся в разложении природных фосфатов серной кислотой. При этом наиболее распространенным в промышленности является дигидратный способ. Большинство перечисленных фосфатов изучалось в этом процессе.

Важнейшей технологической операцией процесса получения фосфорной кислоты, определяющей интенсивность всего процесса в целом, служит операция разделения фаз — фильтрация выделившегося дигидрата сульфата кальция и продукционной фосфорной кислоты. Для облегчения этой трудоемкой работы важно выделить осадок в хорошо фильтрующейся кристаллической форме.

Помимо скорости фильтрации выделившегося сульфата кальция важнейшим показателем в производстве экстракционной фосфорной кислоты является коэффициент использования фосфатного сырья ($K_{вых}$), который складывается из степени разложения сырья ($K_{разл}$) и степени отмывки ($K_{отм}$).

Полученный промежуточный продукт, экстракционная фосфорная кислота, перерабатывается на удобрения — главным образом аммофос и двойной суперфосфат. Не меньшее значение имеет и состав полученной фосфорной кислоты, так как он определяет качество полученного удобрения.

Основной показатель качества удобрений — содержание в нем полезного вещества, а также его водорастворимой формы.

Все это в большой степени зависит от качества исходного сырья — от природы фосфата, степени его измельчения, а также от содержания в нем примесей — $R_2O_3$, MgO, $CO_2$.

В табл. 2 приведены важнейшие технологические показатели переработки различных видов отечественного фосфатного сырья, химический состав изученных образцов, а также химический состав полученного на их основе аммофоса.

В двух верхних строках приведены технологические показатели сернокислотной переработки Хибинского апатитового концентрата на экстракционную фосфорную кислоту в дигидратном и полугидратном процессах, а также состав полученного аммофоса.

Окончание табл. 2

| 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 4,52 | 3,36 | 600 | $P_2O_5$—20—22; MgO—3,0; $SO_3$—2—3; $R_2O_3$—1—2; F—1,5—1,7 | $P_2O_{5общ}$—46—47; $P_2O_{5усв}$—46,0; $P_2O_{5вод}$—33—34; N—11; $H_2O$—1,0 | 98 | 74 |

Из приведенных данных по переработке Ошурковского апатитового концентрата видно, что он может быть использован для получения фосфорной кислоты с показателями, близкими таковым Кольского апатитового концентрата. Аммофос, полученный на его основе, содержит несколько меньше водорастворимой формы $P_2O_5$, чем аммофос, приготовленный из Кольского апатитового концентрата, что объясняется довольно высоким содержанием в сырье полуторных окислов.

На примере двух изученных образцов Белозиминского апатитового концентрата, полученных по разным схемам обогащения, хорошо видно, как степень обогащения одного и того же природного фосфата сказывается на технологических показателях его переработки и качестве полученного удобрения. Эта работа будет завершена сквозным экономическим расчетом.

Фосфорный концентрат Тоолсе может быть переработан на экстракционную фосфорную кислоту и аммофос с удовлетворительными показателями. Однако выполненное технико-экономическое обоснование свидетельствует о наибольшей целесообразности использования этого сырья во второй фазе при производстве двойного суперфосфата.

В опытах по переработке Северского концентрата показана принципиальная возможность получения фосфорной кислоты и аммофоса на ее основе. Однако интенсивность работы основного технологического оборудования невысока при значительных расходных коэффициентах по сырью.

Изучению возможности переработки Ковдорского апатитового концентрата в настоящее время нами уделяется особое внимание. Сырье это не совсем обычно для сернокислотной переработки — при довольно высоком содержании полезного вещества — 35—36% $P_2O_5$ в нем присутствует значительное количество MgO. Малое содержание в концентрате фтора (1—1,2%) делает это сырье для технологов специфичным и требует для его полноценного использования разработки особой технологии. То сырье, которое поступало к нам до последнего времени, было очень неоднородно по своему составу, что очень затрудняло его изучение.

Выпускаемый в настоящее время Ковдорский апатитовый концентрат НИУИФ рекомендует использовать его в производстве: а) обесфторенных фосфатов в процессе гидротермической переработки, б) нитрофоски азотно-сернокислотным разложением, в) во второй фазе производства двойного суперфосфата камерным методом.

Первый путь проверен в промышленных условиях — работают промышленные цеха на Сумском производственном объединении химической промышленности, Уваровском химическом заводе и Подмосковном горнохимическом комбинате.

Промышленные испытания получения нитрофоски из Ковдорского апатитового концентрата, проведенные на Ионавском ЗАУ, показали возможность использования этого концентрата для производства нитрофоски азотнокислотным методом.

На Гомельском химическом заводе проведены опытно-промышленные испытания по применению Ковдорского апатитового концентрата

(см. табл. 2) во второй фазе производства двойного суперфосфата вместо Кольского апатитового концентрата. Отмечено некоторое снижение производительности суперфосфатной камеры.

Что касается возможности использования этого сырья в производстве экстракционной фосфорной кислоты, то сейчас наши рекомендации сводятся к применению его в смеси с Кольским апатитовым концентратом. При этом мощность технологической линии не меняется, а полученный аммофос соответствует требованиям ГОСТа 18918—73. Эта работа проведена совместно с Воскресенским производственным объединением «Минеральные удобрения». При содержании фтора в концентрате выше 2% (штаффелитовый концентрат) переработка показала удовлетворительные результаты. Работы в этом направлении продолжаются.

В настоящее время на Воскресенском производственном объединении «Минеральные удобрения» в крупном промышленном масштабе реализован полугидратный процесс получения экстракционной фосфорной кислоты из Кольского апатитового концентрата. В связи с реализацией этого процесса в крупном промышленном масштабе стали очевидными его преимущества по сравнению с дигидратным процессом. В связи с этим сегодня уже следует задумываться о возможности переработки этим способом некоторых фосфатов новых месторождений. В первую очередь это относится к апатитовым концентратам Ошурковского и Белозиминского месторождений. Однако следует иметь в виду, что технология полугидратного процесса предъявляет значительно бо́льшие требования к фосфатному сырью.

При одновременном рассмотрении технологии обогащения фосфатов новых месторождений и технологии переработки полученных концентратов на удобрения возникают вопросы, которые должна решать экономика. Основная из этих проблем — выбор наиболее целесообразной схемы и степени обогащения того или иного вида фосфатного сырья с минимальными потерями полезного вещества при его переработке на удобрения.

## ЛИТЕРАТУРА

**Кармышов В. Ф.** Химическая переработка низкосортных фосфоритов в фосфорные и комплексные удобрения.— В кн.: Обзорная информация. Серия Минеральные удобрения и серная кислота. М., НИИТЭХИМ, 1975, с. 1—68.

**Кармышов В. Ф., Самигуллина Л. И., Харитонов А. Б, Николина Е. С., Лысенко М. Г.** Получение экстракционной фосфорной кислоты из фосфоритов Чилисайского месторождения.— «Химическая промышленность», 1975, № 11, с. 34—37.

**Алешин А. М., Борисов В. М., Кармышов В. Ф., Лыков М. В., Монтвилене А. Н.** Получение фосфорной кислоты и аммофоса из рядовой руды месторождения Каратау.— «Химическая промышленность», 1976, № 7, с. 30—32.

## СОДЕРЖАНИЕ

*Соколов А. С.* Основные проблемы изучения вещественного состава фосфоритов 4
*Красильникова Н. А.* Принципы типизации фосфоритных руд . . . . . 10
*Блисковский В. З.* Минералогическая природа фосфатов кальция фосфоритов 16
*Занин Ю. Н., Кривопуцкая Л. М., Вахрамеев А. М., Гусев Г. М., Лемина Н. М., Лундин А. Г., Лобов А. Г., Ряпосов А. П., Ушаков Г. Д., Юсупов Т. С.* Преобразования состава и структуры фосфатов кальция фосфоритов в процессе катагенеза и выветривания и влияние этих преобразований на растворимость . . . . . 37
*Холодов В. Н., Минеев Д. А.* Редкие элементы в фосфоритах . . . . . 46
*Безруков П. Л., Батурин Г. Н., Блисковский В. З.* Вещественный состав океанских фосфоритов . . . . . 65
*Гуревич Б. Г.* Минералого-петрографические и структурно-текстурные особенности фосфоритов и их геолого-генетическая интерпретация . . . . . 79
*Михайлов А. С., Карпова М. И., Варфоломеева Е. К., Волкова С. А.* Структурные, кристаллохимические и другие особенности аутигенных минералов месторождений конкреционных фосфоритов Русской платформы . . 87
*Ильин А. В., Волков Р. И., Ратникова Г. И.* Сравнительная характеристика пластовых фосфоритов зарубежных фосфоритоносных бассейнов . . . . 99
*Бекасова Н. Б.* Конкреционные фосфориты в разрезе осадочно-вулканогенного комплекса среднего протерозоя на Кольском полуострове . . . . 108
*Тушина А. М., Чербянова Л. Ф., Шеина Н. П.* Вещественный состав микрозернистых фосфоритов Каратау . . . . . 111
*Хейнсалу Х. Н., Горбунова Л. И., Вийдинг Х. А.* Минеральный состав ракушечных (оболовых) фосфоритов Эстонии . . . . . 119
*Копысов Ю. Г., Михайлова Л. Н.* О вещественном составе альб-сеноманских фосфоритов и вмещающих пород юго-запада Московской синеклизы и смежных регионов . . . . . 126
*Беляев В. И., Хожаинов Н. П.* Альб-сантонские фосфориты северо-восточного склона Воронежской антеклизы, их вещественный состав, распространение и геологическая интерпретация . . . . . 135
*Аскоченский Б. В., Семенов В. П., Селезнев В. Н.* Фосфориты коры выветривания карбонатных пород позднего мела Воронежской антеклизы . . . 139
*Мирзоев Р. Х., Кренцель Г. М., Асланов Г. П., Мамедов М. М., Гамзаев О. Д.* Генетические типы и вещественный состав фосфоритов Азербайджана 147
*Покрышкин В. И., Сулиди-Кондратьев Е. Д.* Основные особенности вещественного состава фосфоритовых руд Африкано-Аравийской фосфоритоносной провинции . . . . . 152
*Бойко В. С., Шабанина Н. В., Ильяшенко В. Я.* Петрографическая характеристика зернистых фосфоритов Средней Азии . . . . . 158
*Краснова Н. И.* Геология, минералогия и вопросы генезиса апатито-франколитовых пород Ковдорского массива . . . . . 164
*Цыкин Р. А.* Натечный фосфорит пещеры Археологической (Кузнецкой Алатау) 172
*Григорьев Н. А.* Бериллий в фосфоритах . . . . . 176
*Кармышов В. Ф., Куртева О. И., Монтвилене А. Н.* Химическая переработка фосфорных концентратов новых месторождений на экстракционную фосфорную кислоту и удобрения . . . . . 179

**ВЕЩЕСТВЕННЫЙ СОСТАВ ФОСФОРИТОВ**

Ответственный редактор
**Юрий Николаевич Занин**

Утверждено к печати
Институтом геологии и геофизики
СО АН СССР

Редакторы издательства *Н. В. Иванова, Н. Ф. Джигирис*
Художественный редактор *М. Ф. Глазырина*
Художник *А. И. Смирнов*
Технический редактор *Ф. Ф. Орлова*
Корректоры *З. Д. Сабитова, А. А. Наточий*

ИБ № 10410

Сдано в набор 15.05.78. Подписано в печать 15.05.79. МН-02241. Формат 70×108$^1/_{16}$. Бумага машиномелованная. Литературная гарнитура. Высокая печать. 16,8 усл. печ. л., 17,3 уч.-изд. л. Тираж 1000 экз. Заказ № 146. Цена 3 р. 10 к.

Издательство «Наука», Сибирское отделение. 630099, Новосибирск, 99, Советская, 18.

4-я типография издательства «Наука». 630077, Новосибирск, 77, Станиславского, 25.

УДК 553.64 : 549 : 552.1

**Основные проблемы изучения вещественного состава фосфоритов. Соколов А. С.** Вещественный состав фосфоритов. Новосибирск, «Наука», 1979, с. 4—10.

Охарактеризованы три направления в изучении вещественного состава фосфоритов: минералогические, геолого-генетические и технологические. Главным вопросом минералогии фосфоритов является познание фосфатного вещества, которое вследствие изоморфизма и других причин характеризуется многообразием разновидностей. Рассмотрены вопросы изучения вещества фосфоритов для решения генетических задач. Подчеркнуто важное значение вторичных преобразований минералогии фосфоритов, особенно фосфатного вещества, в процессе ката-, мета- и гипергенеза. Обоснована перспективность изучения геохимии изотопов в исследовании фосфоритов. Охарактеризованы два главных подраздела технологического изучения фосфоритов — обогатительная и техническая минералогия; показана важность геолого-технологической типизации фосфоритовых руд.

Библ. 27.

УДК 553.64

**Принципы типизации фосфоритных руд. Красильникова Н. А.** Вещественный состав фосфоритов. Новосибирск, «Наука», 1979, с. 10—16.

Рассматривается опыт типизации руд для фосфоритных месторождений различных групп. В основу типизации положено изучение изменчивости их состава. Все литологические типы фосфоритных руд подвергаются изучению в отношении обогатимости и технологической переработки на удобрения, на основе чего выделяются промышленные или геолого-технологические типы.

Библ. 8, табл. 3.

УДК 553.64 : 549

**Минералогическая природа фосфатов кальция фосфоритов. Блисковский В. З.** Вещественный состав фосфоритов. Новосибирск, «Наука», 1979, с. 16—36.

Предлагается систематика фосфатов кальция фосфоритов, основанная на различиях в химическом составе минералов и структурной позиции в них углеродсодержащих радикалов. В природе наиболее распространено замещение $CO_3^{2-}$, $PO_4^{3-}$; существуют фтористые и фторгидроксильные разновидности с таким типом изоморфизма. По степени замещения P на C фтористые карбонатапатиты (франколиты) образуют непрерывный ряд с 0—1,5 атомами C, вхождение углерода в кристаллическую решетку увеличивает дефицит ионов $Ca^{2+}$ и содержание молекулярной воды в минерале. Для даллитов и подолита выдвигается предположение о замещении тетраэдров $PO_4^{3-}$ радикалами $C_2O_4^{2-}$, которые представляют собой сдвоенные карбонатные группы. Изоморфизм групп $CO_3^{2-}$ и $OH^-$ характеризует так называемый карбонатапатит типа A. Последний в свободном виде в природе не встречается, но присутствует в некоторых даллитах в качестве изоморфной примеси.

Библ. 80, табл. 6, ил. 7.

УДК 549.753.1 : 551.311 : 631.85 : 551.25

**Преобразования состава и структуры фосфатов кальция фосфоритов в процессе катагенеза и выветривания и влияние этих преобразований на растворимость. Занин Ю. Н., Кривопуцкая Л. М., Вахрамеев А. М., Гусев Г. М., Лемина Н. М., Лундин А. Г., Лобов А. Г., Ряпосов А. П., Ушаков Г. Д., Юсупов Т. С.** Вещественный состав фосфоритов. Новосибирск, «Наука», 1979, с. 37—45.

В процессе катагенеза происходит вынос из структуры апатита карбонат-иона, натрия, а также структурой воды ($H_2O$), сопровождающийся возрастанием степени совершенства тонкой кристаллической структуры минерала и понижением его растворимости. Выветривание апатита приводит к снижению степени совершенства тонкой кристаллической структуры и существенному возрастанию растворимости. При разрушении апатита из его структуры в первую очередь выносятся фтор, даже кальций и фосфор.

Библ. 34, табл. 7, ил. 1.

УДК 550.4: 553.64

**Редкие элементы в фосфоритах (распространение, генезис и практическое использование). Холодов В. Н., Минеев Д. А.** Вещественный состав фосфоритов. Новосибирск, «Наука», 1979, с. 46—65.

Обобщаются материалы по содержанию и распространению TR, Sr, U, Th, а также Mn, Sc, V, Mo, Ti и других редких элементов в магматических апатитах, осадочных фосфоритах и фосфатных костных остатках. Рассмотрены их формы нахождения и обсуждается механизм образования повышенных концентраций. Намечены пути попутного использования некоторых элементов-примесей, накапливающихся в фосфоритах и апатитах.

Библ. 101, табл. 2, ил. 1.

УДК 553.64 : 552.1

**Вещественный состав океанских фосфоритов. Безруков П. Л., Батурин Г. Н., Блисковский В. З.** Вещественный состав фосфоритов. Новосибирск, «Наука», 1979, с. 65—79.

Современные и позднечетвертичные фосфориты на шельфах Юго-Западной Африки и Перу — Чили формируются в терригенно-диатомовых осадках и представлены диагностическими стяжениями. Они сложены фосфатом и содержат в переменных количествах примеси биогенных карбонатов и кремнезема, а также сульфидов и обломочных минералов. Фосфориты мелового — неогенового возраста из других шельфовых районов имеют более изменчивый состав. Основные слагающие их минералы — фосфат, глауконит, кальцит, пирит, гётит, терригенные кварц и полевые шпаты. Фосфориты с подводных гор представлены брекчиевидными породами, в которых фосфат замещает карбонат планктоногенных, и иногда бентогеиных известняков; в них нередко присутствуют обломки базальтов и туфобрекчий. Фосфат этих пород многократно растворялся и переотлагался. Обломки фосфоритов покрыты корками гидроокислов железа и марганца. Фосфат всех исследованных образцов океанских фосфоритов представлен фторкарбонатапатитом, содержащим 4—5% $CO_2$.

Библ. 25, табл. 2, ил. 12.

УДК 553.64 : 549

**Минералого-петрографические и структурно-текстурные особенности фосфоритов и их геолого-генетическая интерпретация. Гуревич Б. Г.** Вещественный состав фосфоритов. Новосибирск, «Наука», 1979, с. 79—87.

На основании минералого-петрографических и структурно-текстурных особенностей фосфоритов можно судить об условиях их образования. Так, фосфатные выделения в фосфоритах нередко включают минеральные агрегаты, которые по своему составу или структурно-текстурным особенностям резко отличаются от вмещающей их остальной части породы. Генетическое значение их состоит в том, что они указывают на геологические условия (или среду), в которых формировались фосфатные компоненты. Иногда удается выяснить и механизм формирования фосфоритов. Приводятся примеры генетической интерпретации особенностей фосфоритов Каратау, Сибирской платформы и Хубсугульского бассейна; наиболее подробно рассмотрены последние.

Библ. 7, ил. 8.

УДК 549.753.11 : 548.32(470).4[5]

**Структурные, кристаллохимические и другие особенности аутигенных минералов месторождений конкреционных фосфоритов Русской платформы. Михайлов А. С., Карпова М. И., Варфоломеева Е. К., Волкова С. А.** Вещественный состав фосфоритов. Новосибирск, «Наука», 1979, с. 87—99.

В состав фосфоритовых конкреций входят разнообразные минералы аутигеиного и аллотигенного происхождения — фосфат кальция, глауконит, кальций, пирит и др. Важнейшее значение имеет фосфат-глауконит-кальцитовая парагенетическая ассоциация. С помощью оптического, рентгеноструктурного, ИКС и других современных методов исследования с контролем химических анализов детально изучены структурные, кристаллохимические и другие особенности фосфата кальция, глауконита и кальцита. Рассмотрены закономерности распределения этих минералов в фосфоритоносных типах разрезов различной продуктивности. На основе полученных данных уточнен характер процессов фосфато-, глауконито- и карбонатонакопления в природных бассейнах.

Библ. 15, табл. 5, ил. 4.

УДК 553.64(517.3+73+94)

**Сравнительная характеристика пластовых фосфоритов зарубежных фосфоритоносных бассейнов. Ильин А. В., Волков Р. И., Ратникова Г. И.** Вещественный состав фосфоритов. Новосибирск, «Наука», 1979, с. 99—108.

Дается сравнительная характеристика фосфоритов древних фосфоритоносных бассейнов: Хубсугульского в Монголии, Джорджина в Австралии и бассейна Скалистых гор в США. Рассматривается тектоническая позиция этих бассейнов, анализируется разрез фосфатной серии на примере Хубсугульского месторождения. Подробно рассматривается петрография фосфоритовых отложений с выделением двух основных групп: пеллетовых фосфоритов и микрофоритов. Приводятся данные электронной микроскопии, в целом подтверждающие правомочность выделения таких групп. Анализируются геохимические особенности фосфоритов, в частности содержание и распределение в них урана и редкоземельных элементов. Делаются основные выводы о возможных причинах большего обогащения этими элементами пеллетовых разновидностей фосфоритов по сравнению с микрофоритами.

Библ. 5, ил. 7.

УДК 553.66+552.313+551.72(470.21)

**Конкреционные фосфориты в разрезе осадочно-вулканогенного комплекса среднего протерозоя на Кольском полуострове. Бекасова Н. Б.** Вещественный состав фосфоритов. Новосибирск, «Наука», 1979, с. 108—111.

Рассмотрены литологические, минералогические особенности и условия формирования конкреционных фосфоритов, впервые установленных в разрезе среднего протерозоя Кольского полуострова. Приведена краткая характеристика строения разреза ритмично-слоистой туфогенно-осадочной толщи пильгуярвинской свиты Печенеги, нижняя половина которой (100—250 м) в районе Киерджипор является фосфатоносной. Установлено, что фосфатное вещество концентрируется в виде конкреций округлой, овальной и неправильной формы в прослоях гравелитов и гравийных песчаников. Фосфатная часть конкреций состоит из фторкарбонатапатита с незначительной примесью углеродистого и карбонатного вещества, а также сульфидного железа. Содержание $P_2O_5$ в конкрециях составляет 37—40%, а в гравелитах — 1—7%. На долю фосфоритсодержащих гравелитов в нижней половине разреза толщи приходится примерно 5—10%. Конкреционные фосфориты отнесены к седиментационно-диагенетическому литогенетическому типу. Предполагается вулканогенный источник фосфора.

Библ. 6.

УДК 553.64(574.52) : 552.11

**Вещественный состав микрозернистых фосфоритов Каратау. Тушина А. М., Чербянова Л. Ф., Шеина Н. П.** Вещественный состав фосфоритов. Новосибирск, «Наука», 1979, с. 111—119.

Приведена краткая характеристика вещественного состава и петрографических особенностей микрозернистых фосфоритов Каратауского бассейна. По структурным признакам выделены четыре типа фосфоритов: скрытокристаллический, неясно-зернистый, оолитово-зернинистый и грубообломочный, различающиеся также по химико-минералогическому составу и текстурным особенностям. Установлена тесная взаимосвязь текстуры и состава фосфоритов с фациальными условиями их формирования; подчеркивается роль гидродинамики среды отложения.

Библ. 2, ил. 6.

УДК 549 : 553.64(474.2)

**Минеральный состав ракушечных (оболовых) фосфоритов Эстонии. Хейнсалу Х. Н., Горбунова Л. И., Вийдинг Х. А.** Вещественный состав фосфоритов. Новосибирск, «Наука», 1979, с. 119—126.

Приводится характеристика и распространение породообразующих и акцессорных минералов по разрезу и площади фосфатоносных отложений пакеортского горизонта нижнего ордовика Эстонии; состав створок беззамковых брахиопод, являющихся источником фосфата; краткие сведения об аутигенных минералах разных стадий минерагенеза. Результаты исследований важны для решения вопросов рационального использования фосфоритовых руд ракушечного типа.

Библ. 7, табл. 1, ил. 1.

УДК 553.643.549(470.3)

**О вещественном составе альб-сеноманских фосфоритов и вмещающих пород юго-запада Московской синеклизы и смежных регионов. Копысов Ю. Г., Михайлова Л. Н.** Вещественный состав фосфоритов. Новосибирск,«Наука», 1979, с. 126—134.

Изложены результаты комплексного изучения вещественного состава альб-сеноманских желваковых фосфоритов и вмещающих пород. На некоторых участках и месторождениях установлены алюмофосфаты — вавеллит, крандаллит, кристаллоаморфная разновидность и железистые фосфаты типа тинтикита-береунита. В остальном по составу и структурно-текстурным признакам изученные фосфориты аналогичны одновозрастным образованиям смежных регионов Восточно-Европейской платформы.

УДК 551.353+551.763+553.641

**Альб-сантонские фосфориты северо-восточного склона Воронежской антеклизы, их вещественный состав, распространение и геологическая интерпретация. Беляев В. И., Хожаинов Н. П.** Вещественный состав фосфоритов. Новосибирск, «Наука», 1979, с. 135—139.

Рассмотрены условия распространения фосфоритов в меловых отложениях северо-востока Воронежской антеклизы. Детально изучен их вещественный состав. Установлено, что в составе исследуемых фосфоритов участвуют две разновидности фторкарбонатапатита. Распределение основных химических компонентов зависит от особенностей строения фосфоритов, что в свою очередь определяется физико-химическими условиями формирования конкреций. Геологическая интерпретация по распространению и вещественному составу позволяет сделать некоторые выводы о генезисе фосфоритов в пределах исследуемой территории.

Библ. 4.

УДК 552.121

**Фосфориты коры выветривания карбонатных пород позднего мела Воронежской антеклизы. Аскоченский Б. В., Семенов В. П., Селезнев В. Н.** Вещественный состав фосфоритов. Новосибирск, «Наука», 1979, с. 139—147.

Приводятся результаты изучения вещественного состава нежелваковых фосфоритов позднего мела, известных в литературе как фосфориты «хоперского типа». По мнению авторов, полученные данные позволяют рассматривать фосфориты позднего мела Воронежской антеклизы как составную часть коры выветривания карбонатных пород, главным образом мергелей сантонского возраста. В частности, было отмечено, что в глинистом остатке фосфоритов имеется характерная для профиля остаточной коры стадийность минералогических превращений, а на электронно-микроскопических снимках фосфоритов часто наблюдаются фосфатизированные остатки кокколитофорид, идентичных видам, слагающим карбонатный субстрат коры выветривания. Для расшифровки морфологии фосфатных микролитов и их структурно-текстурных взаимоотношений авторы широко используют методы самооттененных угольных реплик.

Библ. 9, табл. 2, ил. 3.

УДК 553.64 : 549(479.24)

**Генетические типы и вещественный состав фосфоритов Азербайджана. Мирзоев Р. Х., Кренцель Г. М., Асланов Г. П., Мамедов М. М., Гамзаев О. Д.** Вещественный состав фосфоритов. Новосибирск, «Наука», 1979, с. 147—152.

Приводятся данные о приуроченности фосфатного оруденения к различным регионам, структурам и формациям Азербайджана. Дана краткая литолого-стратиграфическая характеристика фосфатоносных отложений. Описаны типы фосфатного оруденения. Обобщены сведения о вещественном составе фосфоритов.
Библ. 4, табл. 1.

УДК 553.64.061.12/17.2[(6) + (532)]

**Основные особенности вещественного состава фосфоритовых руд Африкано-Аравийской фосфоритоносной провинции. Покрышкин В. И., Сулиди-Кондратьев Е. Д.** Вещественный состав фосфоритов. Новосибирск, «Наука», 1979, с. 152—157.

Описываются особенности состава и взаимоотношения фосфатной зернистой фракции и цементирующей карбонатной, глинисто-карбонатной и кремнистой основной массы зернистых фосфоритов «африканского типа», условия их образования в зависимости от геологических факторов. Обращается особое внимание на преобладающее распространение в фосфоритах фосфатной зернистой фракции 0,125—0,5 мм фторкарбонатапатитового вещества зерен, отличающегося значительной кристалличностью.
Библ. 8, табл. 2, ил. 3.

УДК 553.641

**Петрографическая характеристика зернистых фосфоритов Средней Азии. Бойко В. С., Шабанина Н. В., Ильяшенко В. Я.** Вещественный состав фосфоритов. Новосибирск, «Наука», 1979, с. 158—164.

Зернистые фосфориты связаны с меловыми и палеоцен-эоценовыми отложениями, распространенными почти на всей территории Средней Азии. Выделено три фосфоритоносных бассейна: Копетдаг-Туаркырский, Кызылкумский и Таджикско-Ферганский. Среди фосфоритов выделяются аутигенные и аллотигенные. Рассмотрены петрографические особенности того и другого типа фосфоритов и показано сходство их, особенно в пределах Кызылкумского бассейна, с африканскими фосфоритами.
Библ. 12, табл. 3.

УДК 553.2.641 : 549.753.1

**Геология, минералогия и вопросы генезиса апатито-франколитовых пород Ковдорского массива. Краснова Н. И.** Вещественный состав фосфоритов. Новосибирск, «Наука», 1979, с. 164—172.

Для пород апатито-франколитового комплекса Ковдорского массива установлено залегание в виде пологопадающих жилоподобных тел сложной конфигурации с несколькими уходящими вниз воронкообразными ответвлениями. Приведены сведения о характере распространения текстурно-структурных особенностях и минеральном составе основных типов франколитсодержащих пород: 1) франколито-вермикулитовых, 2) брекчиевидных апатито-франколитовых с магнетитом и вермикулитом, 3) брекчиевидных вермикулито-псиломелановых, 4) франколитизированных вмещающих пород: а) фенитов, б) йолит-мельтейгитов, в) магнетитовых руд, г) карбонатитов. Выдвигается представление об образовании пород апатито-франколитового комплекса в результате эксплозивных явлений, проявившихся в отдельных локальных центрах на последних этапах формирования Ковдорского интрузива. Часть минералов возникла в завершающую стадию гипергенеза.
Библ. 11, табл. 1, ил. 2.

УДК 553.641 : 551.442(571.513)

**Натечный фосфорит пещеры Археологической (Кузнецкий Алатау). Цыкин Р. А.** Вещественный состав фосфоритов. Новосибирск, «Наука», 1979, с. 172—176.

В нескольких пунктах наклонной карстовой пещеры, расположенной в долине р. Малая Сыя, на гипсометрических отметках 460—425 м, на стенах, потолке и глыбах донных отложений обнаружены тонкие темно-коричневые корки фосфорита ($P_2O_5$ 24,4%). Фосфатное вещество представлено даллитом несовершенной структуры с пониженным содержанием $CO_2^{3-}$ (около 1,5%). В породе присутствует карбонат и аллофаноид. Возможной причиной появления натечного фосфорита в пещере является фосфатность вмещающих ее доломито-известняковых отложений нижнего кембрия.
Библ. 12, табл. 1, ил. 2.

УДК [550.4 : 546.45] : 553.45

**Бериллий в фосфоритах. Григорьев Н. А.** Вещественный состав фосфоритов. Новосибирск, «Наука», 1979, с. 176—179.

Вопрос о распределении и формах нахождения токсичных микроэлементов в фосфоритах актуален в связи с возрастанием использования фосфорных удобрений. Содержание Be в фосфоритах выше, чем во вмещающих породах, но обычно не превосходит 10 г/т. Однако в месторождениях различных генетических типов встречаются участки с содержанием Be в первые сотни граммов на тонну, а изредка и с более высоким. На примере Телекского месторождения показано, что образование обогащенных бериллием фосфоритов происходит преимущественно при переосаждении фосфатного вещества в зоне выветривания. Среди носителей Be здесь наибольшую роль играют минеральные группы апатита, меньшую — алюминиевые фосфаты, еще меньшую гидроокислы и силикаты. Таким образом, Be находится в фосфоритах в основном в формах, относительно доступных для растений. При обогащении, не предусматривающем растворения фосфатов, бериллий преимущественно накапливается в фосфатных концентратах. Отмеченное необходимо иметь в виду при разработке схем использования фосфоритов на удобрения.

Библ. 8, табл. 2.

УДК 631.85

**Химическая переработка фосфорных концентратов новых месторождений на экстракционную фосфорную кислоту и удобрения. Кармышов В. Ф., Куртева О. И., Монтвилене А. Н.** Вещественный состав фосфоритов. Новосибирск, «Наука», 1979, с. 179—184.

Приведены технологические показатели переработки фосфорных концентратов различных месторождений Советского Союза на экстракционную фосфорную кислоту и аммофос. Показана зависимость качества полученного аммофоса от химического состава исходного фосфорного концентрата.

Библ. 3, табл. 2.

**В СИБИРСКОМ ОТДЕЛЕНИИ**

**ИЗДАТЕЛЬСТВА «НАУКА»**

**готовятся к выпуску следующие книги**

**Зыкин В. С.** Стратиграфия и унионицы плиоцена юга Западно-Сибирской равнины

**Кравчинский А. Н.** Палеомагнетизм и палеогеографическая эволюция континентов

**Палеобиогеохимия** морских беспозвоночных

**Нижний** карбон Средней Сибири

**Верхняя** юра и граница ее с меловой системой

**Годовиков А. А.** Кристаллохимия простых веществ

**Возженникова Т. М.** Диноцисты и их стратиграфическое значение

*Книги высылаются наложенным платежом.*

*Заказы направляйте по адресу:*

*630090, Новосибирск, 90 Морской проспект 22.*

*Магазин «Наука».*