

В. А. КОВАЛЕВ  
А. Л. ЖУХОВИЦКАЯ



ФОСФОР  
В БОЛОТНОЙ  
СРЕДЕ

АКАДЕМИЯ НАУК БССР  
Институт геохимии и геофизики

В. А. КОВАЛЕВ, А. Л. ЖУХОВИЦКАЯ

# ФОСФОР В БОЛОТНОЙ СРЕДЕ

550.42:

Редактор  
академик АН БССР К. И. ЛУКАШЕВ

0591

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА И ТЕХНИКА»  
МИНСК 1976



В. А. Ковалев, А. Л. Жуховицкая. **Фосфор в болотной среде (геохимические аспекты)**. Минск, «Наука и техника», 1976, с. 144.

Книга является сжатым, но разноплановым обобщением материала по фосфору — одному из наиболее типичных и интересных элементов современных торфяников вообще и торфяно-болотных почв в частности. Характеризуются химические свойства фосфора, содержание и формы связи в почвах и горных породах, речных, озерных и морских водах. Особое внимание уделяется болотным ландшафтам.

Специальный раздел посвящен обзору фосфатно-железистой минерализации в современных торфяниках мира. Изложены новые данные по минерализованным торфяникам Белоруссии с характеристической вещественного состава и свойств отдельных минералов и минеральных ассоциаций.

Подробно рассмотрены условия равновесия минеральных систем в обстановках пресноводных (внутриконтинентальных) и осолоненных (приморских) болот. В заключение рассмотрены вопросы генезиса болотных фосфатов.

Книга представляет интерес для широкого круга геологов, геохимиков, почвоведов, агрохимиков и специалистов смежных профессий.

Таблиц 30. Иллюстраций 50. Библиография — 190 названий.

Рецензенты:

кандидат геолого-минералогических наук  
Ю. И. ГОРЬКИЙ.

кандидат геолого-минералогических наук  
С. Г. ДРОМАШКО

20805—051  
К  $\frac{\quad}{\quad}$  97—76  
М316—76



## ПРЕДИСЛОВИЕ

Какие задачи ставили авторы, начиная работу над данной книгой? Во-первых, изложить новый материал по содержанию и распределению фосфора в водах и торфах Белоруссии; во-вторых, дать характеристику болотной фосфатно-железистой минерализации как явлению, тесно связанному с геохимической обстановкой среды торфяных болот; в-третьих, показать, что эта обстановка является совокупностью внутренних (онтогенетических) и внешних (геологических, гидрохимических и др.) факторов; в-четвертых, на основе методов химической термодинамики дать оценку устойчивости минеральных систем, проследить пути их эволюции от современных торфов до ископаемых углей; наконец, попытаться найти приемлемое объяснение генезиса торфовивнанитовых залежей, как и болотного минералообразования в целом.

Авторы не преследовали цели решения каких-то конкретных практических вопросов, но весь материал был собран в ходе работы над темой, связанной с изучением геохимических процессов в мелиорированных торфяниках, — процессов, от которых зависит продуктивность такого рода объектов и их долговременное использование. Цифровые данные, относящиеся к жидкой либо к твердой фазам торфа, прежде всего интересны не в своем натуральном виде, а во взаимной связи, взаимной причинной обусловленности, определяющей динамику процесса и направленное развитие объекта исследования. «Пока мы не знаем закона природы, — писал В. И. Ленин, — он, существуя и действуя помимо, вне нашего познания, делает нас рабами «слепой необходимости». Раз мы узнали этот закон, действующий (как тысячи раз повторял Маркс) независимо от нашей воли и от нашего сознания, — мы господа природы» \*). В этой фразе заключен основной смысл и направление изучения явлений природы, окружающей нас.

Геохимия фосфора в болотной среде является частью более широкого изучения болотного процесса в целом. Есть основа-

\*) В. И. Ленин. Полное собр. соч., изд. 5-е, т. 18, стр. 198.



ния полагать, что с появлением наземной растительности (а пионерами были именно болотные виды) начался качественно новый этап в геохимии литосферы, этап, знаменующий собой превращение живых организмов в геологическую силу первого порядка. Впервые эта мысль была высказана и аргументирована выдающимся исследователем-энциклопедистом В. И. Вернадским. Глобальные оценки роли организмов суши, которые стали возможными лишь в самое последнее время, с еще большей убедительностью подтверждают ее правоту.

Основные центры концентрации живого и биогенного вещества на континентах связаны с болотными и заболоченными ландшафтами (поймы и дельты рек, мелкие озера, влажные леса, прерии и луга низменностей и равнин). По данным В. А. Ковды (1973), суммарный химический сток рек того же порядка, что и выход минеральных веществ из биологического круговорота. Грандиозный процесс химического выветривания суши оказывается, таким образом, зависимым от жизнедеятельности наземных растений.

Специфичность болотной среды заключается прежде всего в резко повышенной роли живого и аккумулированного органического вещества, приходящегося на весовую единицу минерального. В этой связи здесь следует ожидать глубоких структурных и химических преобразований глинистых частиц механической взвеси, процессов редукции минеральных соединений и прежде всего соединений железа, усиления термодинамической активности двуокиси углерода и ее производных, а в случае приморских и солоноватоводных болот — сероводорода и сульфидов. Минералого-геохимические системы современных торфяников могут быть правильно поняты лишь на широком геологическом фоне, включающем особенности пород окружения, химический состав подземных и грунтовых вод, сопоставление с ископаемыми аналогами болотных фаций.

Авторы благодарны академику К. И. Лукашеву за помощь при обсуждении результатов. В сборе полевого материала и его анализе принимали активное участие сотрудники Института геохимии и геофизики АН БССР В. А. Генералова, А. А. Соколовская, А. М. Казей, М. З. Жук, а также Н. В. Зайцева и С. А. Шпунтенко, которым авторы выражают свою искреннюю признательность.

**ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФОСФОРА**

В периодической системе элементов фосфор занимает 15-е место (в состав его ядра, помимо протонов, входит 16 нейтронов), принадлежит к пятой группе, имеет электронную конфигурацию  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$ , образует соединения с различной степенью окисленности от  $-3$  до  $+5$ . Среди них неустойчивые, обладающие восстановительными свойствами: фосфин —  $\text{PH}_3$ , фосфоний —  $\text{PH}_4^+$ , фосфористый водород —  $\text{P}_2\text{H}_4$ , кислородные соединения низших степеней окисленности: фосфористый ангидрид —  $\text{P}_4\text{O}_6$  и фосфористая кислота —  $\text{H}_3\text{PO}_3$ , диссоциирующая до фосфит-иона —  $\text{HPO}_3^{2-}$ , одноосновная фосфорноватистая кислота, образующая соли только одного вида —  $(\text{H}_2\text{PO}_2^-)$  — гипофосфит-ион), и, наконец, наиболее стабильные соединения пятивалентного фосфора —  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Спектроскопическими методами удалось обнаружить целый ряд простых веществ, обладающих высокой химической активностью:  $\text{PH}$ ,  $\text{PH}_2$ ,  $\text{PO}$ ,  $\text{PS}$ ,  $\text{PN}$  и др. (Полинг, 1974).

В природной обстановке фосфор встречается преимущественно в форме фосфатов, полностью окисленных, проявляющих валентность  $+5$  и координационное число 4. Образование восстановленных фосфорсодержащих соединений, по-видимому, редкое явление. Предполагают, что в определенных анаэробных условиях может происходить восстановление фосфат-иона до фосфористой и фосфорноватистой кислот или до  $\text{PH}_3$  биологическим путем, подобно тому как это происходит при процессах денитрификации и сульфатредукции (Рудаков, 1926, 1928). В кислородной атмосфере эти соединения быстро окисляются вплоть до горения ( $\text{PH}_3$ ), сопровождающегося характерным голубым свечением (Некрасов, 1948).

Фосфор в виде ортофосфатов встречается во всех известных минералах, обнаруживается в природных водах, входит в состав органических молекул.

Особенностью соединений фосфора является их способность к образованию конденсированных молекул. Конденса-



дия двух молекул фосфорной кислоты происходит с отщеплением воды за счет реакции между двумя гидроксильными группами. Известны полученные путем конденсации пиррофосфорная кислота ( $H_4P_2O_7$ ) и ее соли и более конденсированные, например трифосфорная кислота —  $H_5P_3O_{10}$  и целый ряд метафосфорных кислот состава  $(HPO_3)_x$ , где  $x=3, 4, 5, 6...$

Конденсированные неорганические фосфаты не встречаются в минералах. Взаимные превращения трифосфатов, пиррофосфатов и ортофосфатов играют важную роль во многих жизненных процессах, где они ферментативно преобразуются при реакциях метаболизма (усвоение сахара).

Распределение отдельных кислых и основных орто- и конденсированных фосфатов в водном растворе регулируется величиной рН, связано с режимом растворения, комплексообразованием и сорбционно-коллоидными явлениями. Все первичные фосфаты хорошо растворимы в воде, из вторичных и третичных растворимы только соли натрия.

В нейтральных и слабощелочных растворах кислые фосфаты кальция, железа и алюминия подвергаются гидролизу, выпадают в осадок в виде малорастворимых основных фосфатов. Конечный продукт гидролиза кальциевых фосфатов — гидроксилапатит.

Минимальная растворимость железо- и алюмофосфатов по сравнению с кальциевыми фосфатами сдвинута в кислую область (Хейфец, 1936; Илялетдинов, 1966). Повышение растворимости в кислой области связано с уменьшением основности соли либо с вытеснением фосфат-иона свободными кислотами:



Аналогично при прочих равных условиях увеличение  $P_{CO_2}$  будет способствовать растворению алюмо- и железофосфатов.

Растворимость в щелочной области повышается, если рН-определяющей системой являются соли сильных оснований и слабых кислот (кислые и углекислые соли натрия, силикаты, бораты натрия и др.).

На равновесия фосфатов в водных растворах существенно влияет процесс комплексообразования, который наряду с рН определяется относительной концентрацией фосфора, ионов металлов и присутствием других лиганд (сульфаты, карбонаты, фториды, органические анионы). Поскольку в природных водах концентрации фосфора в десятки и сотни раз меньше, чем концентрации  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Na^+$ , или сравнимы с содержаниями  $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ , то растворимость ионов ортофосфорной кислоты практически определяется присутствующими в реакционной среде металлами.



При наличии способных к поглощению глинистых минералов (монтмориллонит, каолинит), гидроокисей Fe и Al фосфатные ионы сорбируются ими из раствора за счет поверхностно-адсорбционных и химических связей. В глинах часто имеет место замещение фосфатами структурных единиц силикатов. С точки зрения коллоидной химии могут образовываться смешанные твердые фазы на основе, например, водной окиси железа и гиббсита типа  $(\text{Fe, Al}) \cdot (\text{H}_2\text{PO}_4)_n (\text{OH})_{3-n}$  (Bache,

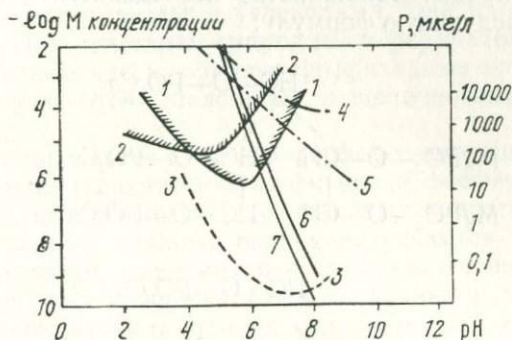


Рис. 1. Растворимость различных форм фосфора в зависимости от pH (Stumm, Morgan, 1970):

1— $\text{AlPO}_4$ ; 2— $\text{FePO}_4$ ; 3— $\text{Fe} \cdot \text{Fe}(\text{OH})_3$ ; 4— $\text{CaHPO}_4$  при  $\text{Ca}=40 \text{ мг/л}$ ; 5— $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$  в воде; 6— $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$  при  $\text{Ca}=40 \text{ мг/л}$ ; 7— $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$  при  $\text{Ca}=100 \text{ мг/л}$

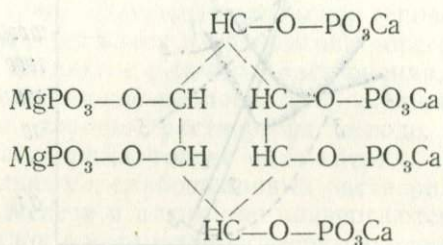
1964). При этом, когда образование алюмо- или железофосфатов происходит только в объеме раствора (что, по-видимому, возможно лишь в лабораторном эксперименте), зависимость осаждения твердых фаз от pH подчиняется растворимости фосфорнокислых солей (рис. 1). При наличии сорбционных процессов поглощение фосфата гидроокислами увеличивается с уменьшением pH (вследствие увеличения положительных зарядов на окисно-гидроокисной поверхности).

Характер связи фосфора существенно зависит от степени окристаллизованности соединения. Известно, например, что синтезируемый из водных растворов коллоидный фосфат алюминия легче отдавал растениям фосфор, чем коллоидный фосфат железа, а окристаллизованный варисцит легче, чем штренгит, удельная поверхность которого оказалась меньше, чем у варисцита в 12,5 раза (Juo a. Boyd Ellis, 1968).

Химия фосфора в почвенном слое часто изображается равновесием  $\text{P почв} \rightleftharpoons \text{P белка}$ , из которого следует важность рассмотрения фосфорсодержащих органических соединений. К ним относят разнообразные производные неорганических кислот фосфора (главным образом ортофосфорной кисло-

ты) — эфиры, тиоэфиры, спирты, амиды и т. д., где фосфор связан не непосредственно с углеродом, а через кислород, серу, азот. Это многообразные и важные ферменты и коферменты — переносчики энергии, такие, как аденозинтрифосфат, нуклеиновые кислоты клеточных ядер, фосфолипиды, фитин и др.

Особое значение имеет фитин. Он принадлежит к наиболее насыщенным фосфором органическим соединениям индивидуальной природы. Большинство исследователей приписывают фитину следующую формулу:



рассматривая его как двойную (Ca, Mg) соль фитиновой (инозитолфосфорной) кислоты. Фитин образуется в растениях; в почвах и торфах возможно его образование при микробиологических процессах (Соболев, 1962). Это белое аморфное вещество, не растворимое в воде, но хорошо растворяющееся в разбавленных минеральных кислотах. В воде хорошо растворимы лишь соли щелочных металлов.

Из других производных инозитолфосфорной кислоты опытным путем были получены железо- и алюмоинозитолгексафосфаты и низшие производные этой кислоты, имеющие 2,71 атома фосфора в молекуле. Растворимость инозитолфосфатов, как и других фосфорсодержащих органических соединений, зависит от pH и концентрации ионов металлов. Так, железо- и алюмосоли менее растворимы, чем минеральные фосфаты, при избытке катионов в пределах pH 2,5—8 для железа и 3—9 для алюминия и более растворимы в присутствии эквивалентных количеств металлических ионов (Jackman a. Black, 1951). Растворяясь в кислотах, инозитолфосфат очень слабо гидролизует. Относительная химическая инертность фитина (слабая растворимость и малая гидролизуемость), высокая насыщенность фосфором делают инозитолфосфаты одним из наиболее важных в физиологическом смысле компонентов высших растений. Накапливаясь преимущественно в семенах, корнях и клубнях, фитин является основной запасной формой фосфора, который начинает быстро расходоваться при росте растения.



Другой тип органофосфатов — фосфолипиды, от настоящих жиров отличаются тем, что содержат, кроме остатка фосфорной кислоты, азотистое основание. В молекулу глицерида при образовании фосфатидов могут входить одна или несколько молекул фосфорной кислоты, которые соединены эфирными связями со спиртовой группой органического компонента. Наиболее известны из них лецитин и кефалин.

Фосфатиды играют важную роль в образовании протоплазмы растительных и животных клеток, образуют соединения с белками (липопротеиды) и углеводами. Они плохо растворимы в воде. Под действием гидролиза и ферментов распадаются на составные части, образуя фосфатидные кислоты. В растениях встречаются щелочные и щелочноземельные соли этих кислот.

Приведенные выше примеры фосфорсодержащих производных углеводов (глицерофосфат-фитин) и фосфатидов наиболее просты по строению. В нуклеиновых кислотах, представляющих сложные длинные цепи чередующихся фосфатных и углеводных групп, содержится четыре вида оснований: пиримидин (цитозин) и пурины (аденин, гуанин и тиамин). При гидролизе они распадаются на отдельные углеводно-фосфатные группы, к каждой из которых присоединено пиримидиновое или пуриновое основание. Образуются так называемые нуклеотиды.

В природной среде расщепление и образование связей  $C-O-P$  в органофосфатах осуществляется ферментативным путем. Известно большое число фосфатаз, которые группируются по химической природе гидролизуемых ими соединений, а также по оптимальным для их действия пределам pH. В соответствии с этим различают монофосфатазы, гидролизующие моноэфиры фосфорной кислоты (глицерофосфат, глюкозо-1-фосфат), дифосфатазы, гидролизующие диэфиры фосфорной кислоты и фермент фитазу, отщепляющую остатки фосфорной кислоты от инозитолфосфата (фитина). К фосфатазам относятся также ферменты, катализирующие гидролиз нуклеиновых кислот: нуклеотидаза (относится к группе монофосфатаз) отщепляет остаток фосфорной кислоты от нуклеотида. Образуется фосфорная кислота и нуклеозид, дальнейшее расщепление которого происходит под действием фермента нуклеозидазы, принадлежащего к группе фосфорилаз. Фосфорилазные ферменты катализируют обратимые реакции, в результате которых нуклеозиды и ортофосфаты образуют фосфаты сахаров. Представителем фосфорилаз является крахмальная фосфорилаза, катализирующая превращение крахмала в глюкозо-1-фосфат (Кретович, 1961).

Приведенное краткое изложение химических свойств некоторых природных минеральных и органических соединений



фосфора не претендует на какую-либо полноту. Основная цель — показать многообразие и сложность факторов и соединений, контролирующих в природной обстановке биохимические и физико-химические процессы миграции, преобразования и накопления фосфора.

## ФОСФОР В ПОЧВАХ

Вовлечение фосфора в биологический круговорот при почвообразовательных процессах — наиболее активное звено всего цикла гипергенных геохимических превращений этого элемента. Первичные фосфорсодержащие минералы материнских пород являются исходным материалом, переработка которого живыми растениями и микроорганизмами способствует миграции фосфора и вторичному минералообразованию. При этом часть фосфора переносится водными потоками по направлению к местным базисам эрозии и в конечные водоемы стока, однако основная его масса удерживается в биологическом круговороте, в почвах, заболоченных депрессиях, поймах и других аккумулятивных элементах ландшафтов.

Среднее содержание фосфора в почвах такого же порядка, как в породах литосферы (табл. 1). Вариации в разных генетических типах могут достигать 4—5-кратных значений в зависимости от характера почвообразовательного процесса (Агрохимическая характеристика..., 1974; Почвы Белорусской ССР, 1974). На фоне средних содержаний отчетливо проявляется аккумуляция в гумусовом горизонте, связанная с накоплением органического вещества (табл. 2). Относительная по сравнению с материнской породой концентрация валового фосфора ( $P_{\text{д.о.}}/P_{\text{с}}$ ) характерна для наиболее гумусированных черноземов, содержащих до 10% гумуса; в иллювиальных горизонтах фосфор не накапливается (рис. 2). Последнее не исключает процессов подзолообразования, при которых формирование хорошо выраженного иллювиального горизонта часто сопровождается концентрацией фосфора вместе с железом (Вильямс, 1949).

Характеристика отдельных форм фосфорсодержащих компонентов и даже группового состава почвенных фосфатов на основе химических методов не может считаться удовлетворительной (Chang, Jackson, 1957; Гинзбург, Лебедева, 1971; Гинзбург, Лебедева, Артамонова, 1974). Имеющиеся в обширной, главным образом агрохимической и почвоведческой, литературе данные используются для относительной и скорее качественной их оценки.

Основными первичными минералами почв являются наиболее распространенные фосфаты кальция: фтор-, хлор-, гидро-

Таблица 1

Среднее содержание фосфора в литосфере, изверженных и осадочных породах, почвах, океанических водах, живых организмах в целом и в растениях суши, вес. %

Объект	P · 10 <sup>2</sup>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> · 10 <sup>2</sup>	Литературный источник
Литосфера	9,3	21,3	А. П. Виноградов, 1962
Ультраосновные породы	1,7	3,8	«
Основные породы	14,0	32,1	«
Средние породы	16,0	36,7	«
Кислые породы	7,0	16,0	«
Сениты	8,2	18,8	Turekian, Wedepohl, 1961
Осадочные породы (глины и сланцы)	7,7	17,6	А. П. Виноградов, 1962
Глины	7,0	16,0	Turekian, Wedepohl, 1961
Песчаники	1,7	3,9	«
Карбонатные породы	4,0	9,2	«
Глубоководные осадки карбонатные	3,5	8,0	«
глинистые	15,0	34,4	«
Почвы	8,0	18,3	А. П. Виноградов, 1962
Морские и океанические воды	0,0007	0,0016	А. П. Виноградов
	0,0007	0,0016	Goldberg, 1961
Живое вещество	7,0*	16,0*	А. П. Виноградов, 1954
Растения наземные	700**	1604**	Д. П. Малюга, 1963,
	25,3***	58,0***	В. А. Ковза, 1973,
	25,1***	57,5***	М. Ф. Томмэ, О. И. Ксанфопуло, Н. М. Сементовская, 1948

\* На живой вес.

\*\* На золу.

\*\*\* На сухой вес.

ксил-, карбонат-апатиты с общей формулой  $[Ca_5(PO_4)_3X]_2$  и родственные им другие минералы. Среди вторичных минеральных форм преобладают основные фосфаты металлов полуторных окислов разного состава, растворимость которых уменьшается с увеличением отношения металла к фосфору. Образование их непосредственно или косвенно связано с направленностью биологических (почвообразовательных) процессов, но контролируется, по-видимому, главным образом физико-химическими условиями среды (рН), составом и коллоидно-химическими свойствами кристаллизующихся из почвенных растворов твердых фаз. Об этом свидетельствует литература о кинетике сорбции фосфатов почвами, о связи фосфатного режима с минеральным составом, о влиянии степени обводненности на динамику почвенных фосфатов, усвояемость фосфора



растениями и др. (Аскинази, 1941, 1949, 1950; Тюлин и Маломатова, 1952; Гинзбург, 1959; Фокин, 1963; Singh, Shinha, Sahi, 1968; Harter, 1969; Чиркова, Илялетдинов, 1969; Павлихина, Поддубный, 1969; Иванов, 1962, 1973, 1974; Международный десятый конгресс почвоведов, 1974).

Из многочисленных работ такого рода следует несколько общих и, по-видимому, достаточно достоверных выводов: 1) в более кислых условиях (подзолистых почвах) преобладают фосфаты полуторных окислов, в щелочных (чернозем) — кальциевые фосфаты; 2) растворимость закисных фосфатов железа выше, чем окисных; анаэробные условия способствуют концентрации закисных фосфатов; 3) превращение минеральных форм фосфора тесно связано с изменением щелочно-кислотных условий и кристаллохимическими свойствами образующихся твердых фаз.

Таблица 2

Валовое содержание фосфора в разных генетических типах почв (горизонт  $A_0A_1$ , по данным Виноградова, 1957), %  $P_2O_5$  на сухой вес

Тип почвы	Фосфор
Почва горной хибинской тундры	0,29
Торфяно-глебовая, болотная тундра	0,33
Подзолистая гумусо-иллювиальная	0,24
Среднеподзолистая, суглинистая (легкая)	0,11
Подзолистая на ленточных глинах	0,13
Подзолистая на валунном суглинке	0,10
Серая лесная выщелоченная	0,14
Бурая лесная	0,13
Чернозем глинистый обыкновенный	0,22
Чернозем суглинистый	0,20
Чернозем приазовский мощный	0,18
Светло-каштановая	0,15
Серозем пустыни	0,06
Краснозем, тропическое отделение Батумского ботанического сада	0,14
Краснозем, из-под первобытного рододендронного леса, там же	0,30

Содержание органических фосфатов в различных типах почв составляет 20—60% от валового фосфора (табл. 3). Для дерново-подзолистых почв характерны пределы 23—37% (Иванов, 1962; Хейфец, 1948); для черноземов — 30—60% (Шконде, 1974). По данным канадских исследователей Левескю и Шнитцера (Levesque, Schnitzer, 1967), количество органофосфатов в почвах колеблется от 5 до 75% общего фосфора. Отношение  $P_{\text{мин}}/P_{\text{орг}}$ , полученное из анализов соля-



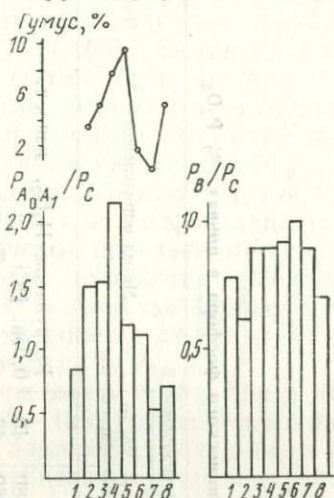
нокислой и аммиачной вытяжек, для многих типов почв закономерно изменяется по профилю, увеличиваясь с глубиной (Хейфец, 1948; Маркевич, 1958).

В последние годы благодаря применению обменной хроматографии на анионитах из почвенных щелочных экстрактов было выделено пять из девяти возможных стереоизомеров инозитолфосфатов (мио-, цикло-, нео- и другие формы). Большая их часть присутствует в форме миоинозитолгексафосфата (McKercher, 1968).

В количественном отношении содержание фитина в почвах составляет, по данным разных авторов, от 5 до 60% орга-

Рис. 2. Относительное содержание фосфора в разных генетических типах почв СССР (по данным А. П. Виноградова, 1957):

1—почва горной тундры; 2—среднеподзолистая суглинистая; 3—серая лесная выщелоченная; 4—чернозем обыкновенный глинистый; 5—чернозем приазовский; 6—светлокаштановая; 7—серозем пустыни; 8—краснозем тропический



нического фосфора. В весовом выражении это соответствует 0,001—0,05% фосфора почвы. Поскольку основным источником фосфора фитина являются для почв растительные остатки и в меньшей мере продукты микробной деятельности, концентрация инозитолфосфатов подвержена сезонным вегетационным колебаниям. В пахотном горизонте дерново-подзолистой почвы, по данным Н. М. Гриндель и Н. Г. Зырина (1964), максимум кислоторастворимой фракции органического фосфора (куда относится и фитин) наблюдается с конца июля по сентябрь, совпадая по времени с периодом массового отмирания органических остатков. Общее количество фитина за вегетационный период не превышало, по данным этих авторов, 18%  $P_{орг}$  (10—11 мг  $P_2O_5/100$  г почвы).

Согласно С. В. Маркевич (1958), большая часть фитина (в кислоторастворимой фракции — 4н. НС1) находится в верхних горизонтах дерново-подзолистой почвы (до 40 см), затем его количество заметно снижается. Можно предполагать, что из-за своей низкой гидролизруемости фитин должен накапливаться в кислых подзолистых почвах. Под действием фосфатной ферментативной активности микроорганизмов и выделе-

Таблица 3

Содержание минерального и органического фосфора в почвах, %  $P_2O_5$ 

Тип почвы	Общий	Органический		Минеральный		Метод определения	Литературный источник
		% от навески	% от общего	% от навески	% от общего		
Чернозем целинный	0,200	0,120	60	0,080	40	Разрушение $H_2O_2$ , извлеч. 0,05н. HCl	В. Б. Замятина (1941)
пахотный	0,140	0,080	57	0,060	43		
Среднеподзолистый суглинок	0,124	0,059	49	0,065	51	«	«
Сильноподзолистая	0,160	0,055	34	0,052	—	4н. HCl+4% $NH_4OH$ ; в каждой вытяжке $P_{мин}$ и $P_{орг}$	Д. М. Хейфец (1948)
Чернозем	0,208	0,094	45	0,038	—	То же	«
Темно-каштановая	0,138	0,036	26	0,062	—	«	«
Серозем	0,156	0,017	10	0,089	—	«	«
Краснозем	0,260	0,072	30	0,116	—	«	«
Дерново-сильноподзолистая	0,132	0,049	37	0,065	—	«	С. Н. Иванов (1962)
Перегноино-торфяная оподзоленная тяжелосуглинистая ожелезненная	0,740	0,145	20	0,595	80	Metha	К. Е. Гинзбург и др. (1969)



ний ферментов корнями растений инозитолфосфаты расщепляются, образуя свободную фосфорную кислоту или фосфаты. Этот сложный микробиологический процесс проходит, по-видимому, через несколько стадий, причем вначале фитин отделяется от других органических молекул, а затем может отдавать фосфат-ионы. Мойер и Томас (Moyer Thomas, 1970) показали, например, что в экстракте органического вещества суглинистой почвы наиболее высокомолекулярная фракция ( $>50\ 000$ ) не содержала фитина, фосфор составлял в ней  $36\% P_{\text{орг}}$ ; во фракции  $1000-50000$  фитин был обнаружен в форме полимера и в связи с другими органическими соединениями ( $31\% P_{\text{орг}}$ ). В свободном виде инозитолфосфат содержался лишь во фракции  $<1000$ , где обнаружено  $7,8\% P_{\text{орг}}$ .

Наряду с фитином в почвах содержатся нуклеиновые кислоты и нуклеопротеиды, фосфатиды, или фосфоролипиды, а также кислотнo- и щелочнорастворимые производные гумусовых веществ. Независимо от метода выделения (Соколов, 1948; Hance a. Anderson, 1962, 1963) количество фосфорсодержащих липидов в разных почвах колеблется от  $0,3$  до  $0,7$  мг  $P/100$  г и составляет величины порядка  $1\% P_{\text{орг}}$ .

В количественном выражении на долю нуклеиновых кислот и нуклеопротеидов приходится  $5-10\%$  органического фосфора почв (McKercher, 1968). Эти данные, несмотря на их реальные значения, не могут характеризовать истинные растительные нуклеиновые кислоты или нуклеопротеиды. В связи с новейшими представлениями о возможном образовании в процессах гумификации сложных комплексных фосфатогуматов значительная часть фосфора, который раньше считали связанным в молекулах нуклеиновых кислот, принадлежит, по-видимому, гумусовым комплексам.

Таким образом, даже краткое рассмотрение отдельных групп органических соединений фосфора, которые выделяют из сложной смеси органофосфатов почв, приводит к представлениям, что фосфор, связанный в виде индивидуальных органических соединений, относительно концентрируется в верхних горизонтах почв, ассоциируя преимущественно с органофосфатами растительных остатков. Соотношения отдельных групп органофосфатов в общем балансе органического фосфора многократно изменяются на протяжении вегетационного периода. Действующие в зоне корней растений фосформинерализующие бактерии (рода *Pseudomonas*) выделяют фосфатазы, способствуют образованию биологически активных веществ, разрушают нуклеиновые кислоты, глицерофосфаты, гуминовые кислоты (Наумова, 1961). Микробные процессы вызывают минерализацию растительных легкогидролизуемых органофосфатов, освобождают фосфорную кислоту, которая может участвовать в образовании специфических почвенных



органических соединений фосфора, отличных по своей структуре и свойствам от растительных. В условиях избыточного увлажнения фосфатазная активность больше, что в свою очередь определяет и большую химическую активность фосфора (Гаврилова, Шимко, 1969).

### ФОСФОР В РЕЧНЫХ, ОЗЕРНЫХ И МОРСКИХ ВОДАХ

В природных водах фосфаты отражают, с одной стороны, процессы выветривания пород и минералов, с другой — техногенные факторы: внесение удобрений, бытовые и промышленные стоки.

Для большинства природных вод преобладающими соединениями являются производные ортофосфорной кислоты. Соотношение форм зависит от сезона года (особенно для открытых водоемов), pH и тщательности анализа. Методический прием подкисления, необходимый для перевода всех фосфорсодержащих компонентов в ортофосфаты, может приводить при определении общего фосфора к некоторому нарушению природного равновесия между растворимыми и взвешенными, минеральными и органическими соединениями фосфора (Grasshoff, 1966; Унифицированные методы анализа вод, 1971). Поэтому при рассмотрении баланса фосфора, а тем более его участия в геохимических процессах необходима критическая оценка аналитических данных.

При соблюдении совершенных методов фильтрации (ультрафильтры) и выборе оптимальных условий анализа в морских, озерных и речных водах разделяют следующие группы соединений фосфора (Хатчинсон, 1969; Хорн, 1972): растворимый фосфатный; кислоторастворимый взвешенный; органический растворимый (и коллоидальный); органический взвешенный (детритный).

В табл. 4 приведены наиболее вероятные растворимые и взвешенные в водах формы фосфора (Stumm, Morgan, 1970). Наряду с простыми и комплексными ортофосфатами могут мигрировать неорганические конденсированные пирофосфаты, трифосфаты и другие высшие полифосфаты, определяемые в сумме общего фосфора после кислотного гидролиза. В пределах pH от 5 до 9 преобладают преимущественно ортофосфаты —  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  и  $\text{HPO}_4^{2-}$ . Органические растворимые фосфаты природных вод — исключительно продукты биологического происхождения.

В составе взвесей переносятся фосфорсодержащие минералы почв и пород типа гидроксилapatита, варисцита, штрэн-

## Вероятные растворимые формы фосфора в природных водах

Форма	Представлены компонентом или типом
Ортофосфаты	$H_2PO_4^-$ , $HPO_4^{2-}$ , $PO_4^{3-}$ , $FeHPO_4^+$ , $CaH_2PO_4^+$
Неорганические конденсированные фосфаты пирофосфат	$H_2P_2O_7^{2-}$ , $HP_2O_7^{3-}$ , $P_2O_7^{4-}$ , $CaP_2O_7^{2-}$ , $MnP_2O_7^{2-}$
трипелифосфат	$H_2P_3O_{10}^{3-}$ , $HP_3O_{10}^{4-}$ , $P_3O_{10}^{5-}$ , $CaP_3O_{10}^{3-}$
триметафосфат	$HP_3O_9^{2-}$ , $P_3O_9^{3-}$ , $CaP_3O_9^-$
Органические ортофосфаты	
фосфаты сахаров	Глюкозо-1-фосфат, аденозинмонофосфат
фосфаты инозитола	Инозитолмонофосфат, инозитолгексафосфат
фосфолипиды	Глицерофосфат, фосфатидные кислоты, фосфатидил холин
фосфоамиды фосфопротеины	Аргининфосфат, криэтинфосфат
Органические конденсированные фосфаты	Аденозин-5-трифосфат, коэнзим А
Фосфорсодержащие пестициды	$O_2N \langle \text{бензольное кольцо} \rangle - O P Si(OCH_3)_2$

гита, смешанные фазы с сорбированным фосфором типа глинофосфатов, разноосновные фосфаты железа и алюминия —  $[Fe(OH)_x(PO_4)_{1-x/3}] \cdot [Al(OH)_x(PO_4)_{1-x/3}]$ , глино-органопосфаты —  $[Si_2O_5Al_2(OH)_4 \cdot ROP]$ ; гидратированные металлинитолфосфаты. В суспензиях фосфор связан с остатками растений, бактериальными клетками, планктоном и т. д.

В речных водах среднее содержание фосфора, согласно Кларку (Clarke, 1924), составляет 0,070 мг/л. В реках умеренного климата чаще встречаются более низкие концентрации, в засушливой зоне — более высокие. Соотношение минеральных и органических фосфатов в открытых водотоках в значительной мере определяется развитием жизни, функциональной деятельностью водных растений и животных, усваивающих минеральный фосфор и участвующих в образовании взвешенных и растворимых органопосфатов. Максимумы органических соединений фосфора следуют за максимальными минеральными содержаниями, подчиняясь сезонным вегетационным циклам. Так, в р. Волге при годичных колебаниях общего фосфора от 0,05 мг/л в начале и конце года до 0,12 мг/л в мае и июне (1953—1954 гг.) концентрация растворенных ми-





неральных и органических фосфатов изменилась соответственно от 0,010—0,014 и 0,010—0,015 до 0,027—0,028 и 0,024—0,026; для этих же периодов взвешенные формы составляли: в минеральных взвесах от 0,010 до 0,030—0,042, в органических от 0,012 до 0,032 мг/л (Нат. Н. Колосова и Н. Н. Колосова, 1961). Увеличение общего содержания фосфора в р. Волге сопровождалось, таким образом, ростом концентраций как минеральных, так и органических форм, причем взвешенные вещества преобладали над растворенными.

Процессы превращения  $P_{\text{мин}} \rightarrow P_{\text{орг}}$  и обратно определяются временем оборота между фазой живых организмов и неорганическими фосфатами, что в значительной степени влияет на геохимический цикл фосфора в водах. Известно, например, что время обмена между растворимыми неорганическими фосфатами и фитопланктоном составляет около 5 мин. Обмен между растворенным минеральным и органическим фосфатом протекает быстро ( $\sim 8$  час). Самыми замедленными являются процессы обмена в системе вода — осадок (15 дней для абиотических и 3 дня для процессов, среда которых содержит бактерии). Среднее время пребывания фосфора в природном растворе колеблется от 0,05 до 200 час (Stumm, Morgan, 1970).

Биогенный характер превращения фосфора в водной среде более интенсивно проявляется в водоемах с замедленным водообменом (озера, моря). В верхнем 10-метровом слое Черного моря при общем содержании 0,08 мг/л органический фосфор составлял 50%; на глубинах около 2000 м при возросшем общем содержании до 0,26 мг/л органических фосфатов было обнаружено лишь 12% (Скопинцев, Тимофеев и др., 1971). В отличие от речной в морской воде растворенный фосфор резко преобладает над взвешенным. Даже в периоды цветения планктона в Индийском океане содержание растворимых фосфатов в 6—30 раз выше, чем во взвесах. Абсолютные значения взвешенного фосфора, по данным Ю. А. Богданова, А. П. Лисицына и др., колеблются в пределах 0,11—8,7 мкг/л; преобладают содержания 4 мкг/л. Наиболее высокие концентрации наблюдаются в периферических частях, а также в зонах интенсивного подъема к поверхности глубинных вод, богатых фосфором. Основная часть фосфора взвеси связана с органическим веществом. Ниже водного деятельного слоя содержание взвешенного фосфора резко снижается, а величина отношения  $S_{\text{орг}}/P$  взвесей возрастает, свидетельствуя о быстрой минерализации органического вещества с отщеплением от него минерального фосфора.

В озерных водах общее содержание фосфора колеблется от неопределяемых аналитически количеств ( $< 1$  мкг/л) до весьма значительных концентраций (в бессточных озерах по-

лузасушливых районов). В девяти канадских озерах, например, количество общего фосфора варьировало от 0,005 до 0,113 мг/л (Rigler, 1964). В одном из озер Калифорнии было обнаружено 78 мг/л; в оз. Гуденах, Британская Колумбия — 208 мг/л (Хатчинсон, 1969). Такие высокие концентрации могут, по-видимому, иметь место лишь в содовых высокоминерализованных водах, где фосфор ассоциирует со щелочными металлами.

Среднее содержание фосфора в наиболее изученных озерных водах умеренной зоны не превышает 0,02—0,04 мг/л; пределы колебаний значительно шире — от единиц до сотен микрограмм в литре.

Региональные различия, связанные с присутствием фосфатов в осадочных породах водосборных бассейнов, не приводят к значительному увеличению растворимого фосфора в поверхностных водах. Скорее можно ожидать повышения взвешенных минеральных форм. Известны, например, такие данные: в восьми озерах Флориды, получающих питание из бассейнов, где распространены фосфатные породы, максимальное содержание фосфора составляет 290 мкг/л (Odum, 1953).

Более существенно на миграцию растворимого фосфора, преимущественно органофосфатов, по-видимому, влияет гумусовое вещество. В балансе, изученном на примере озер Висконсина, куда включены озера с гумусовой водой, среднее содержание органических растворимых фосфатов составило 60% ( $P_{\text{общ}}$  — 23 мкг/л), растворимых минеральных фосфатов — 13%, оставшуюся часть представлял фосфор взвесей (Хатчинсон, 1969). Влиянием органического вещества «торфяникового» происхождения объясняется повышенное содержание растворимых фосфатов ( $P_{\text{средн}}$  — 77 мкг/л) в озерах Северо-Германской низменности (Ohle, 1934). Несмотря на полное отсутствие прямых доказательств наличия в водах растворимых фосфато-гуматов, приведенные факты позволяют предполагать возможность участия растворимых гумусовых веществ в миграции фосфора.

Природные фоновые содержания минерального фосфора, характерные для озерных вод Белоруссии, составляют около 3—4 мкг/л (пределы от менее 1 до 10 мкг/л, Якушко, 1971). Данные по общему фосфору в озерах отсутствуют. На основе имеющихся сведений трудно говорить о каких-либо пространственных или временных закономерностях. Можно констатировать лишь, что содержание минеральных фосфатов в озерах Белоруссии близко к концентрации растворимых фосфатов в озерах Америки и других районов зоны умеренного гумидного климата.

Несколько больше сведений по речным водам. Они относятся в основном к рекам Полесской низменности. Концент-



Таблица 5

Содержание фосфора в речных водах Полесья  
(по Т. Н. Сивко, 1956), мг/л

Река	Место отбора	Цветность, град	P <sub>мин</sub>	P <sub>орг</sub>	$\frac{P_{мин}}{P_{орг}}$
Стырь	3 км от устья	70	0,04	0,11	0,36
Ветлица	0,5 км выше устья	80	0,01	—	—
Гсрынь	выше Давид-Городка	60	0,05	0,17	0,30
Уборть	выше устья	200	0,02	0,14	0,14
Ясельда	выше оз. Моголь	140	0,03	0,15	0,20
	выше оз. Мерчицы	150	0,06	0,11	0,54
Лань	выше устья	110	0,03	0,17	0,17
	д. Курляндья	30	0,05	0,09	0,55
	ниже д. Рыбаки	30	0,05	0,08	0,62
Нача	выше устья	240	0,05	0,12	0,41
	д. Руда	50	0,06	0,08	0,75
Случь	выше д. Погост	100	0,04	0,04	1,00
	выше д. Листопадовичи	80	0,03	0,07	0,43
	ниже Морочи	80	0,05	0,06	0,83
Морочь	выше устья	100	0,06	0,11	0,54
	ниже д. Б. Рожан	80	0,06	0,13	0,46
	выше р. Валки	60	0,05	0,05	1,00
	0,5 км выше устья	130	0,04	0,08	0,50
Птичь	0,2 км выше устья	130	0,06	0,10	0,60
	выше д. Симоновичи	95	0,04	0,06	0,66
	выше д. Борисовщина	80	0,05	0,07	0,71
	выше д. Косачи	110	0,05	0,07	0,71
	выше устья	100	0,07	0,06	0,10
Доколька	д. Клетное	50	0,06	0,08	0,75
Оресса	выше м. Любань	70	0,07	0,07	1,00
Припять	ниже д. Бобрик	80	0,02	0,17	0,11
	у Лихвинской перепра- вы	80	0,02	0,18	0,11
	выше Турова	80	0,04	0,19	0,21
	выше д. Переров	90	0,03	0,11	0,27
	ниже Уборти	120	0,03	0,19	0,15
	выше Мозыря	150	0,03	0,12	0,25

Таблица 6

Соотношения Fe<sub>орг</sub>, фульвокислот и органического  
фосфора в речных водах

Река	Fe <sub>орг</sub>	Фульвокисло- та	P <sub>орг</sub>	Соотношения ком- понентов—фул во- кислота:Fe:P
Припять (д. Пере- ров)	0,36	16	0,11	160:3,6:1,1
Лань	0,33	45	0,12	450:3,3:1,2
Горынь	0,38	13	0,17	130:3,8:1,7
Уборть	0,40	40	0,14	400:4,0:1,4

рация общего фосфора колеблется в полесских реках (32 анализа) от 0,08 до 0,23 мг/л; преобладает, как правило, органический фосфор. Содержание минеральных фосфатов составляют 0,01—0,07 мг/л; органических — 0,05—0,19 мг/л; отношения  $P_{\text{мин}}/P_{\text{орг}}$  колеблются от 0,11 до 1,1. Несмотря на большое количество окрашенных органических веществ в Припяти и ее притоках, никакой связи  $P_{\text{орг}}$  с цветностью вод не установлено (табл. 5). Вместе с тем содержание общего фосфора в реках часто превышает 0,15 мг/л (до 0,2), свидетельствуя в некоторой степени о более высокой подвижности фосфора в водах, обогащенных гумусовым веществом (в Волге его максимальное содержание равно 0,1 мг/л).

Несомненно, что связь фосфора с воднорастворимым органическим веществом имеет сложную природу. Характер этой связи не изучен прежде всего из-за сложности разделения минеральных и органических фосфатов. Возможно, что несовершенство методов приводит к искажению в ходе анализа природного соотношения этих форм и в определенной мере сглаживает возможные более контрастные различия.

Если предположить, что органический фосфор находится в воде в форме фульватожелезофосфата, то соотношения отдельных компонентов, полученные из анализа природной воды, должны примерно соответствовать составу известных модельных комплексных препаратов (Левескю, Шнитцер, 1967; Фокин, Синха, 1969). Используя данные Ц. А. Каган, Е. А. Гельфер (1956) и Т. Н. Сивко (1956), для некоторых рек Полесья можно провести такое сопоставление (табл. 6).

По А. Д. Фокину и М. К. Синха (1969), весовые соотношения компонентов в препаратах фульватожелезофосфатов составляли фульвокислота : Fe : P = 100 : 28,5 : 26,4. Можно предполагать, что в речных водах Полесья фосфор мигрирует в виде сложных фульватожелезофосфатных соединений. Соотношения компонентов, устанавливаемые в ходе анализа вод, ниже пределов насыщения фульватов железа и фульватожелезофосфатов.



## ФОСФОР В ТОРФАХ

Поведение фосфора в торфах определяется условиями торфонакопления, среди которых как особо важные следует назвать характер минерального питания, накопление органической массы, агрессивность среды по отношению к минеральному веществу, развитие анаэробных восстановительных процессов, повышенную миграционную способность железа и железистое минералообразование (Лукашев и др., 1971).

Занимая наиболее пониженные участки рельефа, торфяники являются местами аккумуляции разнообразных твердых и растворимых продуктов коры выветривания, которые в болотной среде подвергаются (на единицу вещества) воздействию биомассы в сотни раз большей, чем на минеральных почвах. Это чрезвычайно важное с геохимической точки зрения положение определяет активную переработку фосфорсодержащих минералов и, как будет показано ниже, служит основой всех превращений фосфора в торфянике.

Естественный фон валовых содержаний фосфора в торфах нормальной зольности, по данным разных авторов, колеблется от 0,01 до 0,5—0,6% на сухое вещество. Большие концентрации связаны со скоплениями виванита и его окисленных аналогов (они будут рассмотрены в последующих разделах). Средние содержания в торфах разных районов достаточно близки и составляют 0,06—0,16%; для торфов повышенной зольности (больше 18% золы) — 0,15—0,39% (табл. 7). Согласно М. Н. Никонову (1955), в низинных торфах лесной зоны средние содержания фосфора колеблются от 0,15 до 0,20%. С увеличением зольности возрастают пределы вариаций и средние величины (0,3—0,8%). Последняя цифра характеризует концентрацию, связанную с накоплением виванита (табл. 8). Такого же порядка содержания фосфора в низинных торфяниках среднерусской лесостепи, в целинных торфяных почвах Полесья и лесостепи Украины (Пьявченко, 1955; Вознюк и Трусковецкий, 1970).

По данным С. Н. Иванова (1962), пределы колебаний валового фосфора в низинных торфяных болотах Белорусского Полесья составляют 0,10—0,63%  $P_2O_5$  на сухое вещество

(0,28% — среднее из 84 анализов). В разрезах торфяных массивов других районов Белоруссии, как следует из табл. 9, несмотря на различное геологическое окружение и разную типологию принадлежность торфов, количество фосфора близко к содержанию его в полесских торфяниках.

Таким образом, валовые содержания фосфора в низинных торфяниках различных районов разных климатических зон мало контрастны. Это не может быть объяснено равновеликим поступлением фосфора в болота, тем более что залежи виванитов территориально тяготеют к районам, где торфяники окружены породами, обогащенными фосфоритами. Известно также, что повышенным содержанием фосфора отличаются пойменные торфяно-болотные почвы (Скрынникова, 1974). Обогащение верхних горизонтов связывается с привносом фосфора на пойму с периодически отлагающимися наилками, что особенно ощутимо, когда река размывает породы, содержащие фосфориты, как это, например, наблюдается в долине р. Оки (Кораблева, Аркасова, 1963).

Фон фосфора в торфах определяется, по-видимому, интенсивностью биологического круговорота, обеспечивающего многократную циклическую переработку фосфатного материала с частичным выходом его из системы за счет новообразованного торфа и дополнительным привносом со стороны. При этом оказываются несущественными специфика болотных растений и типовые особенности торфов (табл. 10). Даже для верховых торфяников, где содержание фосфора на сухой вес торфа выражается в отличие от низинных не десятками, а в основном сотыми долями процента (табл. 7—9), при пересчете на золу получают величины, близкие к низинным.

При оторфовании растений часть фосфатов высвобождается из биологического цикла. По сравнению с живыми растениями в их оторфованных остатках содержание фосфора уменьшается, иногда более чем на 50% (табл. 10). С уменьшением влияния живых растений снижается вниз по разрезу торфяной залежи и содержание общего фосфора (табл. 9).

К сожалению, индивидуальные формы фосфатов в торфах практически не изучены. Пользуясь методами, разработанными для минеральных почв, оценивают более растворимые (вытяжки  $KCl$ ,  $NH_4F$ ,  $NaOH$ ,  $H_2SO_4$ ) и практически недоступные растениям так называемые нерастворимые фосфаты (Вознюк и Трусковецкий, 1970). И в первую, и во вторую группу попадает фосфор, связанный с органическими молекулами. В отличие от минеральных почв более 60% валового фосфора торфов составляет фосфор органических соединений (табл. 11). Учитывая недостатки химических методов, результаты, полученные таким путем, могут, по-видимому, иметь лишь агрохимическое значение.



Таблица 7

Содержание фосфора в разных видах торфов европейской части СССР, Уральской и Западно-Сибирской торфяных зон (по данным В. Н. Крештаповой и др., 1972), % на сухой вес

Тип торфа	Ботанический состав	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>			Кол-во проб
		минимальное	максимальное	среднее	
Низинный зольность < 18%	Древесный	0,01	0,48	0,12	96
	Тростниковый	0,04	0,45	0,14	53
	Осоковый	0,03	0,30	0,10	172
	Сфагновый	0,03	0,31	0,10	41
	Гипновый	0,03	0,42	0,09	62
Низинный зольность > 18%	Древесный	0,03	0,27	0,16	9
	Тростниковый	0,08	0,29	0,15	9
	Осоковый	0,26	0,48	0,39	3
	Гипновый	0,07	0,60	0,22	8
	Верховой	Шейхериевый	0,00	0,18	0,10
Верховой	Фускум-торф	0,00	0,56	0,07	102
	Медиум-торф	0,02	0,26	0,07	185
	Пушицевый	0,02	0,22	0,07	41
	Сосновый	0,01	0,16	0,06	27

Таблица 8

Содержание фосфора в основных видах торфов лесной зоны (по М. Н. Никонову, 1955), % на сухой вес

Тип торфа	Зольность, %	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		
		минимальное	максимальное	среднее
Низинный сфагновый	до 12	0,05	0,40	0,15
	12—20	0,05	0,40	0,20
	20—50	0,05	0,40	0,20
Прочие низинные	12—20	0,05	2,0	0,30
	20—50	0,05	7,5	0,80
Переходный	до 12	0,05	0,30	0,14
Верховой сфагновый	до 12	0,03	0,20	0,08

Экспериментальное изучение процессов сорбции и десорбции фосфора торфами, насыщенными определенными катионами (Ca, Fe, Al) либо отмытыми от их соединений, позволяет делать выводы относительно преимущественной роли металлов полупереходных окислов и их гидратов в сорбционном и

Содержание фосфора в разрезах торфяных массивов Белоруссии, %  
на абс. сухой вес

Торфяной массив	Разрез. № образца	Глубина, м	Вид торфа	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	P
Докудовское, Лидский район, Гродненская область. Вер- ховой	Док-1				
	5	0,20—0,30	Фускум	0,085	0,04
	6	0,50—0,55	«	0,050	0,02
	7	0,70—0,80	«	0,070	0,03
	9	1,20—1,30	Сфагновый	0,070	0,03
	11	1,70—1,80	Сосново-пушицевый	0,105	0,05
	12	2,20—2,40		0,050	0,02
Пойма р. Круп- ки, приток р. Дитвы, Грод- ненская область. Низинный	Дит-16				
	1	0,03—0,25	Осоковый	0,46	0,20
	2	0,25—0,45	«	0,31	0,14
	4	0,60—0,80	Осоково-древесный	0,26	0,11
	9	1,50—1,65	Осоковый	0,22	0,10
	11	1,80—1,95	Тростниковый	0,18	0,08
	16	2,40—2,50	Осоково-тростниковый	0,24	0,10
	25	3,30—3,40	Тростниковый	0,14	0,06
	27	3,50—3,60	Осоково-тростниковый	0,09	0,04
	30	3,80—3,90	Древесно- тростниковый	0,15	0,07
	35	4,15—4,20	«	0,16	0,07
	47	4,80—4,90	Сапрпель	0,11	0,05
	51	5,20—5,30	«	0,12	0,05
Пойма р. Зель- вянки, Зельвен- ский район, Гродненская об- ласть. Низин- ный	Зель-4				
	1	0,00—0,25	Осоковый	0,17	0,07
	3	0,60—1,15	Осоково-тростниковый	0,12	0,05
	4	1,15—1,65	Тростниковый	0,10	0,04
	5	1,65—2,10	Осоково-тростниковый	0,13	0,06
	6	2,35—2,47	Гипновый	0,18	0,08
Ланьково, пой- ма р. Неропля, Бельничский район, Могилев- ская область. Низинный	Лань-4				
	1	0,05—0,07	Осоково-тростниковый	0,71	0,31
	2	0,25—0,80	Осоковый	0,16	0,07
	3	0,85—1,10	Тростниково-осоковый	0,16	0,07
	4	1,10—1,35	Тростниковый	0,29	0,13
	5	1,45—1,60	Древесно- тростниковый	0,16	0,07
	7	1,80—2,30	«	0,17	0,07
	8	2,30—2,60	Гипново-осоковый	0,11	0,05
	9	2,60—2,80	«	0,16	0,07
	10	2,80—3,10	Осоково-тростниковый	0,17	0,07
Лозово-Прибор- ский, Рогачев- ский район, Гомельская об- ласть	ЛП-5				
	1	0,20—0,25	Древесно-осоковый	0,15	0,07
	2	0,32—0,35	Вахтово-осоковый	0,13	0,06
	3	0,55—0,60	Древесный	0,12	0,05
	4	0,80—0,85	«	0,11	0,05
	5	1,00—1,05	«	0,13	0,06
	6	1,40—1,45	Древесно- тростниковый	0,11	0,05
7	1,60—1,70	Тростниковый	0,17	0,07	



## Содержание фосфора в растениях, % на сухой вес

Вид растения	Место отбора	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
I. Зеленые растения	СССР	
пределы из 269 анализов		0,13—1,88
среднее		0,57
II. Отдельные виды		
Трава болотного пастбища	Среднее по СССР	0,46
Трава естественного болота		
переходного типа	Ленинградская обл.	0,30
Трава заливного луга	Среднее по СССР	0,39
Сено болотное	СССР	
пределы из 55 анализов	»	0,25—1,62
среднее	»	0,55
Сено болотное	БССР	0,39
Сено разнотравно осоковое	»	0,39
Листья березы	Среднее по СССР	0,82
Листья ольхи	Якутская АССР	0,80
III. Водные растения		
Телорез	оз. Орехово, БССР	0,16—0,27
	оз. Юровское, БССР	0,16—0,27
Осока бутылчатая	сз. Белое, БССР	0,18
Водяная чума	оз. Орехово, БССР	0,24
Уруть	оз. Луково, БССР	0,13
Ряска	копанка на т.м. Ланьково	0,34
Аир	оз. Погостское	0,47
Камыш	оз. Луково	0,85
Хвощ	оз. Песчаное	0,72
IV. Живые и оторфованные остатки растений из торфов Белоруссии		
Ива живая, корни	т. м. р. Крупки	0,20
Ольха живая, корни	»	0,16
Древесные остатки из торфа	»	0,07
Ольха живая, корни	т. м. Зельвянка	0,15
Ольха, остатки корней из торфа	»	0,08
Ольха живая, корни	т. м. Хоревское	0,23
Ольха, ствол и ветки	»	0,10
Ольха, остатки корней в торфе	»	0,11
Осока живая, корни	»	0,17
Осока, остатки из торфа	т. м. р. Крупки	0,19
Тростник живой, корневища	т. м. Выгонощенское	0,26
Тростник, оторфованные корни	»	0,06
Тростник живой, корни	т. м. Городищенское	0,32
Тростник оторфованный, корни	т. м. Городищенское	0,17
Тростник, корневища из торфа	т. м. р. Крупки	0,17
Тростник, остатки в торфе	г. м. Ланьково	0,15
Пушица живая, корни	т. м. Докудовское	0,08
Пушица, остатки из торфа	»	0,02
Мох сфагновый, свежий	»	0,10
Мох сфагновый, оторфованный	»	0,08

Примечание. I, II—по М. Ф. Томмэ и др. (1948); III—по С. С. Поварковой и В. Е. Раковскому (1962); IV—по данным анализа зол растений; т. м.—торфяной массив.

Таблица 11

Содержание минерального и органического фосфора в торфах, %  $P_2O_5$  на сухой вес

Тип торфа	Общий	Органический		Минеральный		Метод определения	Литературный источник
		% от навески	% от общего	% от навески	% от общего		
Верховой	0,09	—	75	—	25	Метод Джексона-Аскинази	И. Н. Донских (1968)
Переходный и низинный	0,51	—	85	—	15	»	»
Торфяные почвы лесостепи Украины	0,16—0,62	—	70—85	—	15—30	»	С. Г. Вознюк и Р. С. Трусковецкий (1970)
Торфяные почвы Полесья (УССР)	0,28—0,71	—	82—91	—	9—17	»	»
Торф древесно-тростниковый, Торчилово (БССР)	0,43	0,28	65	0,09		Метод Хейфец (4н. HCl, 4% NH <sub>4</sub> OH)	С. Н. Иванов (1962)
Торф тростниково-осоковый, Балобасово (БССР)	0,73	0,25	33	0,49		То же	»
Торф осоковый, заповедник Минской болотной станции (БССР)	0,29	0,27	90	0,02		»	»
Торф осоковый, Ведричь (БССР)	0,36	0,21	60	0,10		»	»



химическом связывании фосфора (Донских, 1968; Переверзев, Алексеева, 1965; Казаков, 1934). В отдельных случаях могут образовываться фосфаты кальция.

Большинство почвоведов связывают состав минеральных фосфатов торфов с относительными концентрациями Fe, Al, Ca, Mn и pH среды их образования (Иванов, 1962; Lopez-Hernandez, Vignham, 1974). Далее будет показано, что только на основе термодинамического анализа возможна реальная оценка образования физико-химическим путем отдельных минеральных видов фосфатов и их взаимных переходов в зависимости от конкретных условий среды торфяных болот. Исходя из косвенных показателей, можно полагать, что для зоны средней и южной тайги, куда относится и территория Белоруссии, превращения фосфора происходят на фоне гидрокарбонатно-кальциевого состава поверхностных и грунтовых вод при часто повышенном в почвенных и торфяных растворах содержании железа (Ковалев, Жуховицкая, 1974). При этом если концентрация кальция в торфяных водах контролируется преимущественно карбонатной системой, то накопление фосфора в торфах связано с растворением железа либо его концентрацией в форме гидроокиси в зоне окисления.

Проиллюстрировать это можно на примере разреза ЧН-23, относящегося к средней части заторфовой правобережной поймы р. Черной Натопы (Мстиславльский район Могилевской области). Разрез интересен ярко выраженными процессами наложенной на торф минерализации: железогидроокисной в верхней части, карбонатно-кальциевой в нижней. До глубины примерно 0,30 м древесный, а затем осоково-тростниковый торф содержит обильные пятна и затеки бурого цвета. На глубине 0,70 м залегает прослой, состоящий из тонких оранжевых пленок и примазок гидроокислов железа на торфе. Ниже следует карбонатный торф с усилением карбонатности от дисперсной, пятнистой до сплошной, полностью пропитывающей волокнистую массу торфа. Глубже одного метра минерализация заметно снижается. Распределение фосфора по разрезу свидетельствует по крайней мере о 5—10-кратной его концентрации в слоях, обогащенных гидроокислами железа (табл. 12). Наоборот, в нижних карбонатных торфах, где содержание железа не превышает фоновых значений, фосфор не накапливается, несмотря на достаточно насыщенную кальцием среду. Очевидно, в атлантический период голоцена, которым датируется образование карбонатных торфов на юго-востоке Белоруссии, не создавались условия для осаждения апатита, сохранялись стабильные на протяжении длительного времени соотношения карбонатных и фосфатных компонентов.

Таким образом, фон фосфора в торфянике определяется его поведением в биологическом круговороте. Индивидуаль-

Распределение фосфора, железа и кальция по разрезу торфяного массива Черная Натопя (ЧН-23), % на абс. сухой вес

№ образца	Глубина, м	Вид торфа	pH	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO
1	0,02—0,10	Древесный	6,30	1,00	6,63	3,70
2	0,13—0,16	»	6,10	1,23	7,86	3,92
3	0,50—0,60	Тростниково-осоковый	7,30	0,18	1,77	4,25
4	0,67—0,68	»	7,30	0,51	26,35	4,70
5	0,83—0,90	»	7,10	0,21	6,02	27,92
6	1,00—1,07	»	7,30	0,14	5,76	16,60
7	1,20—1,25	»	7,00	0,12	1,16	3,45
8	1,30—1,40	»	7,60	0,15	0,47	13,30

ные формы зависят от соотношения и состава органических и минеральных компонентов торфа. Относительное обогащение растительными остатками торфогенного слоя, минеральное наиление на поверхности пойменных торфяников, растворение химически активных форм железа (и алюминия) являются факторами, определяющими конкретные соединения фосфатов и их распределение в торфяной залежи. При повышенном поступлении фосфора происходит его накопление в виде минеральных новообразований.

### ФОСФОР В ВОДАХ ТОРФЯНИКОВ

Физико-химические условия среды торфяных болот по своим параметрам резко контрастны обстановке, при которой формируется состав подземных, грунтовых и поверхностных вод минерального окружения. В связи с этим целесообразно рассмотреть фосфор в торфяных водах отдельно, тем более что литературных данных по этому вопросу мало.

Геохимия фосфора в торфяниках зоны умеренного гумидного климата в значительной степени определяется (наряду с влиянием органического вещества) поведением кальция и железа. Наличие растворенного кислорода в грунтовых водах окружения болот приводит к окислению и почти полному выпадению из них железа (фоновые содержания Fe<sup>2+</sup> обычно не превышают 0,1—0,2 мг/л). С другой стороны, воды естественно увлажненных торфяных залежей обогащены углекислым газом и практически лишены кислорода. Концентрация растворенного железа достигает 20—30, а CO<sub>2</sub>—400 мг/л (Лукашев, Ковалев и др., 1971). В такой обстановке фосфорсодержащие минералы оказываются неустойчивыми и служат источником фосфата, непосредственно либо через стадию био-



## Результаты опытов по растворению фосфорита

Условие выщелачивания	Содержание в равновесном растворе				Ca/P атомно
	фосфор		кальций		
	мг/л	% от исходного вещества	мг/л	% от исходного вещества	
1. Вода (рН 8)	0,24	0,35	2,63	1,25	8,25
2. Вода (рН 5)	0,33	0,50	2,63	1,25	6,00
3. Болотная вода ( $S_{орг}$ 39,6 мг/л; рН 3,7)	3,90	6,0	16,54	7,90	3,27
4. Вода, насыщенная $CO_2$ (рН 4)	13,20	20,25	38,93	18,50	2,28
Исходный фосфорит, %	6,51		20,95		2,50

логического поглощения поступающего в водную фазу. Даже наименее растворимые минералы типа апатита растворяются при воздействии на них углекислых растворов или природной болотной воды.

Способность апатита к растворению была показана на примере природного фосфорита (типа карбонат апатита) из месторождения Лобковичи (Смоленская область). Опыт ставился в четырех вариантах: дистиллированная вода с рН 8 и 5, природная вода верхового болота, содержащая  $S_{орг}$  39,6 мг/л, рН 3,7, и дистиллированная вода, насыщенная  $CO_2$  (исходное рН — 4). Эксперимент продолжался четыре месяца, в течение которых контролировалось рН растворов, и был прекращен при достижении равновесия (постоянные значения рН 7,2 и 7,0 для первых двух и рН 5,5 и 5,1 соответственно для третьего и четвертого вариантов).

Анализ равновесного раствора (табл. 13) показал, что болотная вода способна перевести в раствор из твердой фазы фосфорита фосфора в 13 раз больше, чем дистиллированная, а раствор, насыщенный  $CO_2$ , — более чем в 40 раз. При этом вынос кальция в тех же условиях увеличился лишь в 6 и 15 раз. И хотя характер происходящих при этом реакций не совсем ясен, тем не менее полученные результаты подтвердили высокую миграционную способность фосфора в болотной среде.

С опытом согласуется повышенное содержание растворенных фосфатов в болотных водах Белоруссии. Опробовались воды из шурфов на низинных болотах и окружающих минеральных породах (первый от поверхности водоносный горизонт), самоизливающиеся на периферии торфяников родники и источники, воды болотных рек, мелких речек и дренажных канав.

Проверка показала, что химико-аналитическое определение фосфора в пробах, хранящихся в лаборатории в течение

недели, дает заниженные результаты. Для определения фосфора непосредственно после отбора пробы была разработана полевая методика с применением пробирочной колориметрической шкалы (Жуховицкая, Соколовская, 1973). Общий фосфор определялся в тех же пробах после фотохимической деструкции органического вещества (Сойер, Семенов, 1969). Результаты приведены в табл. 14—16.

Полученные данные целесообразно рассмотреть в трех аспектах: а) фосфор в торфяных и грунтовых водах, не связанных с торфом; б) растворимый фосфор торфяников с видимой фосфатной минерализацией (преимущественно вивианит-сидеритовой) и без нее; в) фосфор в водах массивов с различным литологическим составом пород окружения.

Почвенно-грунтовые и грунтовые воды характеризуют гидрхимический фон фосфора, поступающего в заторфованные и заболоченные понижения с боковыми, склоновыми и напорными водными потоками (табл. 14). Это преимущественно воды четвертичных водоносных песчаных и песчано-глинистых, водно-ледниковых или аллювиальных отложений, в которых железо, как правило, или отсутствует, или находится на уровне аналитического минимума, а колебания в содержаниях фосфора составляют от тысячных до первых десятых миллиграмма в литре. Несколько выше (пробы Руд-1, Пас-1) содержание фосфора в почвенно-грунтовых водах на участках распространения дерновых железистых руд (Полесье, Гомельская область) или в местах локальных концентраций железа, как это наблюдалось на пойме р. Сожа (проба 21-74).

Важно отметить, что грунтовые воды юго-восточных районов, где близко к поверхности залегают верхнемеловые отложения, содержащие фосфориты, и напорные подземные воды, высачивающиеся там же из трещиноватого мела, также содержат фосфора не более 0,2 мг/л, причем максимальная величина 0,18 мг/л была определена в воде источника, выходящего на склоне террасы р. Сожа на контакте мела с глауконитовыми песками (проба 19—74). Последний факт представляется наиболее интересным, так как известно и подробно будет показано далее, что именно юго-восточная часть Белоруссии характеризуется максимальным распространением в торфяниках фосфатно-железистой и, в частности, вивианитовой минерализации, образование которой чаще всего связывается с повышенным привнесом фосфора грунтовыми водами.

Согласно литературным данным, содержание фосфора в водах обводненных болот прибалтийской Европы колеблется от 0 до 1,3 мг/л  $P_2O_5$  (до 0,57 мг/л P, Weber, 1902). По данным Раманна (Ramann, 1895), вариации  $P_2O_5$  в болотных водах составляют 0,1—6,5 мг/л. Случаи, когда содержание  $P_2O_5$  в водах превышает 1 мг/л, редки (Puustjärvi, 1952).



## Содержание фосфора, железа и кальция в почвенно-грунтовых водах, мг/л

Место отбора	№ пробы	рН	Фосфор		Fe <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Ca/Fe мольное
			общий	минеральный			
Район к югу от конечно-моренных возвышенностей валдайского оледенения, Гродненская область							
Вода из шурфа на первой надпойменной террасе р. Дитвы, гл. 1,5 м	5-71	6,20	0,005	Не опр.	Не обн.	16,20	—
Там же, вода из шурфа ниже по склону при переходе на пойму, гл. 1,2 м	6-71	6,10	0,014	—	0,23	8,69	52,9
Притеррасная часть поймы р. Зельвянки, водоносный горизонт в песчано-гравийных отложениях, вскрываемый шурфом на гл. 1,2 м	13-71	6,52	0,066	Не опр.	Не обн.	103,54	—
Район распространения лессовых пород, Могилевская область							
Торфяной массив Ланьково, Бельничский район, источник, вода высачивается из моренного водоносного горизонта на уровне болота	18-71	7,70	0,008	»	»	55,92	—
Торфяной массив на пойме р. Черная Натопя, грунтовая вода (источник) высачивается в канаве у д. Дубровка	25-72	7,90	0,084	0,064	»	52,73	—
Там же, обильный источник на склоне дренажной канавы у выхода в долину р. Черной Натопы	27-72	7,45	0,022	0,022	»	65,71	—
Полесье, Гомельская область							
Вода из шурфа на участке распространения сплошной дерновой железной руды, южнее д. Слензаки, Петриковский район, оглеенный водоносный песок на гл. 1 м	Руд-1	7,20	0,250	Не опр.	4,96	47,31	—
Закопущка в заболоченном понижении на песках у д. Майдан, Петриковский район, гл. 0,53 м. В почвенном слое железистые бобовины	—	6,10	0,040	»	5,60	33,41	8,36
Шурф вблизи русла ручья на участке Пасека (с железистой плитой в дерновом слое), у д. Голубица, Петриковский район, гл. 0,85 м, песок	Пас-1	6,62	0,098	»	3,40	24,66	10,15
Шурф к северу от д. Голубица (участок распространения бобовых железных руд). Вода из песка-пльвуна на гл. 1,2 м	Голубица	5,90	0,070	»	Следы	12,73	—
Шурф на левобережной пойме р. Припяти (ложбина), напротив г. Мозыря, гл. 1,0 м, песок	Мозырь	6,10	0,080	»	0,15	23,07	215,32
Шурф на лесном торфянике, вблизи устья р. Бобрик, Лунинецкий район, Брестская область. Вода высачивается из песка на гл. 1,2 м	Боб-2	6,60	0,020	»	0,47	51,70	154,0
Район близповерхностного залегания верхнемеловых отложений, содержащих фосфориты (юго-восточная Белоруссия). Бассейн р. Череры							
Родник у д. Антоновка, дорога Гомель — Могилев	1-72	7,70	0,043	0,042	Не сбн.	45,02	—
Родник в стенке дренажной канавы у д. Мольнички-Чернявские	12-72	7,75	0,016	Не опр.	0,15	62,06	579,18
Родник в стенке канавы у д. Науховичи	10-72	7,90	0,050	0,037	0,10	58,81	823,3



Место отбора	№ пробы	рН	Фосфор		Fe <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Са/Fe мольное
			общий	минеральный			
Родник, высачивается из песка под торфом на стенке канализированной р. Дулепы, притока р. Чечеры, у д. Церковье	18-72	7,35	0,020	0,020	Не обн.	42,99	—
То же, в 300 м от предыдущей точки	19-72	7,65	0,011	0,011	»	46,64	—
Родник, высачивается из торфа на высоте 1,0 м над уровнем воды в р. Чечере	20-72	7,50	0,055	0,042	0,15	48,27	450,5
Родник у восточной окраины д. Слободка, вода высачивается в копанке из-под торфа	3-72	7,10	0,153	0,153	Не обн.	36,10	—
Родник в краевой части торфяника, западная окраина д. Слободка, высачивается из-под торфа	4-72	7,30	0,085	0,034	»	36,50	—
Родник обильный, на склоне канавы в краевой части торфяника, у д. Мотневичи	6-72	7,10	0,125	0,054	»	43,60	—
Грунтовая вода из глинистого карьера у д. Ржавец	8-72	7,30	0,044	0,044	»	38,94	—
Родник на правом склоне магистрального канала, Лозово-Приборский торфомассив, западное окончание д. Лозово	21-72	6,80	0,006	0,006	»	28,39	—
Грунтовые и подземные воды в местах выходов на поверхность меловых отложений							
Шурф на склоне террасы р. Сожа, севернее	22-74	Не опр.	0,094	0,054	Не опр.	27,67	—

д. Отор, Чечерский район. Вода из песка, гл. 1 м							
Там же, шурф ниже по склону, на пойме р. Сожа, гл. 0,6—0,8 м. Ожелезненный суглинок, бобовины гидрогетита, мелкая вкрапленность вивианита	21-74	6,90	0,372	0,124	Не опр.	47,20	—
Источники, высачиваются из мела и глауконитовых песков на склоне террасы р. Сожа, у д. Бердеж	19-74	7,85	—	0,180	Не обн.	50,05	—
Напорные грунтовые воды (копированный родник), у д. Осмолевичи, в 12 км на юг от месторождения Меловая Гора, правобережье р. Лобжанки, притока р. Сожа	13-74	7,68	—	0,020	»	65,92	—
Там же, источник в 100 м от предыдущей точки	14-74	7,32	—	0,030	»	93,58	—
Вода из мелового карьера месторождения Меловая Гора, у г. п. Климовичи, гл. 7—10 м	12-74	8,45	—	0,004	»	30,52	—
Вода с поверхности мелового карьера Каменка, в 3 км от дороги Климовичи—Кричев, гл. 40 м	15-74	7,45	—	0,010	<0,1	78,94	—
Там же, с поверхности, в месте высачивания пластово-трещинных меловых вод, гл. 30—35 м	16-74	7,40	—	0,060	0,40	82,19	287,7
Там же, выходы в виде струек из трещиноватого мела	17-74	7,45	—	0,060	0,39	85,85	308,2



Результаты определений фосфора в торфяных водах различных районов Белоруссии показывают, что предельные колебания концентраций соответствуют указанным для болот прибалтийской Европы. При сравнении с содержанием фосфора в грунтовых (табл. 15) и почвенно-грунтовых водах очевидно на повышенная миграционная способность в водах, контактирующих с внутризалежными или поверхностными, но обводненными слоями торфа (пробы 14-71; Лун-1-73; 5-72; 17-72).

В отдельных случаях прослеживается несомненная связь содержания фосфора с железом. При контакте ожелезненных вод с атмосферой вслед за железом резко уменьшается содержание фосфора (пробы Лун-1-73; Боб-3-73; Боб-4-73). Вместе с тем, когда торфообразование происходит при активном поступлении глинистых и других минеральных наносов, содержащих фосфаты, что характерно для пойменных торфяников (пример Яхромской поймы), внутризалежные процессы взаимодействия агрессивных болотных вод с минеральным веществом способствуют значительному повышению растворимости фосфора. Содержание свободной  $\text{CO}_2$ , определенное непосредственно при отборе, составило соответственно 415,4; 192,9 и 22,2 мг/л; содержание фосфора — 0,66; 0,27 и 0,12 мг/л. В то же время в грунтовых водах источников, выходящих на склонах долины р. Яхромы и ее притока р. Дятлинки, и в напорной подземной воде, питающей Яхромскую пойму, было обнаружено фосфора лишь 0,07—0,09 мг/л.

Еще более наглядно аккумулирующая по отношению к фосфору роль болот предстает при рассмотрении содержания фосфора в водах торфяников с вивианитовой и вивианит-сидеритовой минерализацией (табл. 16). Именно здесь обнаруживаются максимальные предельные концентрации фосфора, которые примерно на порядок превышают содержания фосфора в грунтовых и подземных водах, не связанных с торфяно-болотными и почвенными процессами. Отсюда естественно предположить, что сам процесс торфообразования создает условия, способствующие геохимической активности фосфора.

Подтверждением служат реальные геохимические параметры среды ( $\text{pH}$ ,  $\text{Eh}$ ,  $P_{\text{CO}_2}$ ,  $P_{\text{O}_2}$ ), образование в болотах вторичных минеральных концентраций фосфатов и теоретические физико-химические расчеты, показывающие направленность равновесных процессов, и наблюдаемые в действительности ассоциации минералов.

Заслуживает внимания вопрос о составе растворимых фосфатов. К сожалению, формы фосфатов в торфяных водах практически не изучены.

При тщательном отборе проб, фильтровании через микропористый (лучше мембранный) фильтр и своевременном ана-

лизе получены данные, которые показывают, что основная часть фосфатов во внутризалежных водах находится в составе истинно растворимых и коллоидных веществ. Можно предполагать, что некоторое количество фосфора мигрирует в комплексной или сорбционно-связанной форме в виде сложных фульват- или гуматометаллов железа и алюминия.

Возможность образования таких соединений и их свойства были изучены на модельных препаратах канадскими учеными Вейером и Сопером (Weir a. Soper, 1963), Левескью и Шнитцером (Levesque, Schnitzer, 1967; Levesque, 1969) и советскими исследователями А. Д. Фокиным и М. К. Синха (1969, 1971). Установлено, что в отсутствие металла между гумусовыми кислотами и фосфором не образуется устойчивых недиссоциирующих соединений. В почвенных и торфяных растворах, где преобладают гумусовые вещества типа фульвокислот, последние (это доказано экспериментально) могут действовать как растворители по отношению к фосфатам железа и алюминия, способствуя их миграции. Получены доказательства существования сложных гумусометаллофосфатов в почвенных водах и в почвах. Методами гельфильтрации и электрофореза показана их качественная неоднородность. Установлено, что миграционная способность фосфатов, связанных с фульватными соединениями, в 3—6 раз выше миграционной способности минеральных фосфатов. В водах, дренирующих подзолистые почвы, около 10% подвижного (по Кирсанову) фосфора мигрирует от подстилки до иллювиального горизонта в форме органо-минеральных соединений (Фокин, Аргунова, 1974). Результаты, полученные в последние годы с помощью метода меченых атомов, несомненно свидетельствуют о важной роли гуматофосфатов в миграции фосфора.

Для условий торфяно-болотной среды образование растворимых и одновременно устойчивых в приатмосферных условиях органо-металлофосфатов не доказано. Однако можно считать, что высокое содержание растворимых гумусовых кислот в торфяных водах, так же как растворенного органически связанного железа, является предпосылкой их реального существования.

Таким образом, в торфяных водах фосфор приобретает повышенную миграционную способность. Увеличение растворимости связано с внутренними геохимическими условиями самого торфяно-болотного процесса. Только такой механизм позволяет объяснить более высокую, чем в грунтовых и подземных водах, концентрацию фосфатов в водной фазе, которая в крайних случаях приводит к образованию залежей вивианита.



Таблица 15

## Содержание фосфора, железа и кальция в торфяных водах, мг/л

Место отбора	№ пробы	рН	Фосфор		Fe <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Ca/Fe мольное
			общий	минеральный			
Шурф на заторфованной луговой пойме р. Дитвы, Гродненская область, гл. 1 м	8-71	6,40	0,046	Не опр.	Не обн.	42,48	—
Там же, шурф в прирусловой части поймы	9-71	6,40	0,029	»	1,86	37,94	28,5
Шурф в средней части поймы р. Зельвянки. Вода с гл. 2 м, контакт торфа с подстилающим песком	14-71	6,65	0,303	»	Не обн.	88,92	—
Шурф на левом берегу поймы р. Черопли, торфомассив Ланьково, Могилевская область. Вода из торфа, гл. 1,6—1,7 м	19-71	7,30	0,026	»	2,56	64,42	35,2
Высачивание из торфа на дне дренажной канавы, торфяной массив Черная Натопя, у д. Ананьичи, Могилевская область	26-72	7,50	0,077	0,075	0,14	79,50	795,0
Пойма р. Припяти и р. Скрипицы, южнее г. п. Житковичи, Гомельская область, узкое заторфованное понижение старичного типа. Вода из шурфа в торфе, гл. 0,6 м	Ск-3-73	5,05	0,018	Не опр.	2,20	33,3	21,2

Обводненное болото в междуречье рр. Цны и Бобрিকা, Лунинецкий район, Брестская область, закопушка в торфе, гл. 0,2 м	Лун-1-75	6,80	0,300	»	7,44	62,9	11,8
Там же, ближе к р. Бобрин, у ж.-д. моста через Припять, закопушка в торфе, гл. 0,2 м	Боб-3-75	7,00	0,140	»	1,56	48,5	43,5
Там же, то же, вода с поверхности болота, видны ржавые пятна гидроокиси железа	Боб-4-75	7,60	0,020	»	Не обн.	38,2	—
Шурф в торфе, пойма р. Чечеры, восточная окраина д. Слободка, Могилевская область	5-72	6,40	0,234	0,200	0,17	34,07	280,5
Шурф в торфе, на участке вторичного заболачивания в пределах Лозово-Приборского торфомассива, Рогачевский район, Гомельская область, гл. 0,7 м	17-72 (ЛП-5)	7,50	0,309	0,130	0,46	65,5	199,3
Копанка, на осушенном участке Лозово-Приборского торфомассива, гл. 1,7—1,8 м	23-72	6,65	0,170	0,170	0,48	33,06	96,4
Воды из шурфов пойменного торфяника в бассейне р. Яхромы, Московская область. Профиль с севера на юг через второй квартал ОПХ ЦТБОС:							
шурф № 1, гл. 1,50—1,55 м	Я-1	6,45	0,660	Не опр.	11,65	105,8	12,7
шурф № 2, гл. 0,95 м, в 250 м ст № 1	Я-2	5,92	0,270	»	3,73	56,15	21,1
шурф № 3, гл. 1,6 м, в 250 м от № 2	Я-3	7,45	0,120	»	Не обн.	70,38	—
Там же, в конце профиля. Шурф—на склоне поймы, вода из оглеенного песка, гл. 1, 2 м	Я-5	7,45	Не обн.	»	»	71,21	—

Таблица 16

Содержание фосфора, железа и кальция в водах торфяников с минеральными прослоями, мг/л

Место отбора	№ пробы	рН	Фосфор		Fe <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Ca/Fe мольное
			общий	минераль- ный			
Лозово-Приборский торфяник, Рогачевский район, Гомельская область. Вода из шурфа в торфе, гл. 1,5—1,6 м; на гл. 0,30—0,85 м вивианит-сидеритовая минерализация	16-72 ЛП-2	7,50	0,616	0,536	0,74	57,6	108,9
Там же, вода из шурфа в торфе, гл. 2,73 м; на гл. 0,45—1,00 вивианит-сидеритовая минерализация	22-72 ЛП-6	6,72	0,845	0,600	0,30	33,0	154,0
Пойменный торфяник в долине р. Крупки, притока р. Дитвы, Гродненская область; вода из шурфа в торфе, высачивание на гл. 0,90—1,3 м. Рассеянная вивианит-сидеритовая минерализация в торфе на гл. 1,0—1,08 м	10-71 Дит-16	6,82	0,376	Не опр.	11,65	71,7	8,6
Пойменный торфяник в долине р. Зельвянки, Зельвенский район, Гродненская область. Вода из шурфа в торфе, гл. 1,3 м, минерализация представлена вивианитом и его окисленными разновидностями	15-71 Зель-5	7,05	0,397	»	8,50	100,4	16,5
Торфяной массив Ланьково, пойма р. Неропли, Бельничский район, Могилевская область. Вода из шурфа в торфе, гл. 1,6—1,7 м, рассеянная сидерит-вивианитовая минерализация на гл. 0,05—1,5 м	17-71	6,85	1,190	»	6,05	63,0	14,5



## **ФОСФАТНО-ЖЕЛЕЗИСТАЯ МИНЕРАЛИЗАЦИЯ В ТОРФЯНИКАХ**

Торф есть продукт переработки и аккумуляции органического вещества, синтезированного болотными растениями. Несмотря на резко подчиненное участие минеральных компонентов в составе вещества торфа, содержание фосфора (в среднем выражении на сухой вес) такого же порядка, как в литосфере и наиболее характерных типах изверженных и осадочных пород. В расчете на золу специфичность торфа оказывается еще более заметной. Это дает основание рассматривать торфяники и болотный процесс в целом как один из характерных этапов геохимической миграции фосфора в зоне гипергенеза.

Обогащенность торфов фосфором уже сама по себе является предпосылкой фосфатно-железистого минералообразования. Для его реального осуществления необходимы дополнительные геологические и гидрогеологические факторы. Более подробно это будет рассмотрено в третьей главе книги.

### **Территориальная распространенность вивианита**

В настоящее время, когда в большинстве стран Европы торфяники почти полностью осушены и освоены, возможности получения в будущем принципиально новых данных о болотной минерализации для этого региона, по существу, исчерпаны. Дополнительной информации можно ожидать главным образом для болот тропической зоны (Малайский архипелаг, район Гвинейского залива в Африке, водосбор р. Амазонки).

Если не считать более ранних работ XVIII — первой половины XIX вв., в которых впервые упоминается о болотных вивианитах без какого-либо обобщения и характеристики минералов (обзор этих работ можно найти у А. Н. Орлова, 1939), изучением фосфатно-железистой минерализации, связанной с болотными отложениями, занимались А. Гертнер (Gaertner, 1897), Ван-Беммелен (Van Bemmelen, 1900), Г. Шрайбер (1920), К. С. Андрианов и А. И. Смирнов (1937), А. Н. Орлов (1939), Г. И. Бушинский (1946, 1952), К. Бюлов (Bülow, 1949), В. В. Добровольский (1957, 1964), В. Ф. Лесняк и др. (1961), С. Лилневский (Lilieniewski, 1939), Ц. И. Минкина (1954, 1963), Б. П. Кротов (1924) и др.

Особо следует выделить работы А. Н. Орлова, в которых не только полно характеризуется полученный автором новый фактический материал, но и широко освещается история исследований торфовивианитов, их состав и различные представления о генезисе болотной минерализации вообще. Из за-

рубежных авторов наиболее интересна большая обзорная статья Ван-Беммелена, посвященная рассмотрению железистой минерализации в торфяниках восточной части Голландии и Северо-Германской низменности.

Некоторые сведения о торфовививианитах Белоруссии содержатся в публикациях Ф. Н. Доминиковского (1934), М. В. Докукина и А. И. Беляевой (1925), а также в брошюре И. З. Голенчика (1949), представляющей итог десятилетнего активного изучения железистых фосфатов в республике.

На территории СССР наибольшее количество месторождений вивианита приурочено к торфяникам средней полосы европейской части страны (Орловская, Курская, Брянская, Смоленская, Московская области РСФСР; Черниговская, Сумская, Волынская, Киевская, Ровенская, Львовская и Закарпатская области УССР; Могилевская, Гомельская, Минская, Гродненская области БССР).

Для 12 областей РСФСР зарегистрировано 73 месторождения торфа с вивианитом (Минкина, 1963). На Украине вивианит отмечен в 47 торфяных месторождениях. Южная граница его распространения здесь проходит по линии Львов — Луцк — Житомир — Киев — Бахмач — Глухов.

В Белоруссии по результатам работ, проведенных в 1935—1940 гг., было выявлено свыше 250 такого рода месторождений, причем 4/5 из них сосредоточено в восточных районах Гомельской и Могилевской областей (Голенчик, 1949). Ту же картину можно видеть на карте распространения торфовививианитов, построенной с учетом систематизации всех имеющихся по республике материалов (Левков и др., 1973). Характерно, что максимальная насыщенность месторождениями и наиболее крупные залежи вивианита отмечаются в тех местах, где в осадочном покрове окружения торфяников широко развиты верхнемеловые и палеогеновые отложения, содержащие концентрированные или рассеянные залежи фосфоритов в ассоциации с карбонатными породами или глауконитовыми песками. На эту особенность впервые обратил внимание А. Н. Орлов (1939), и она подтверждается всеми последующими исследованиями.

Незначительная вкрапленность вивианита в торфе известна на Урале, в Ярославской области и в Татарской АССР (Кротов, 1924). Имеются сведения о наличии торфовививианитов в Карелии и Финляндии, в республиках Советской Прибалтики (Тимофеев, 1939; Шрайбер, 1920; Орлов, 1939; Ruustjärvi, 1952). В то же время их запасы и степень насыщенности торфа соединениями фосфора, по-видимому, далеко уступают данным для средней полосы России и Белоруссии.

До сих пор еще слабо изучена вторичная минерализация в торфяниках к востоку от Урала. В. А. Николаев (1947) и



Е. И. Тараканова (1966) указывают на наличие торфовиванитов в Омской, Томской и Тюменской областях. Интересно, что для сравнительно хорошо изученных торфяников Барабинской низменности виваниты не характерны. Наложённая на торф минерализация здесь в основном представлена хлоридно-содовыми компонентами (Базилевич, 1965). Небольшие новообразования виванита, тяготеющие главным образом к скелетным остаткам животных, отмечаются по долинам рр. Иртыша и Оби (Драверт, 1925).

Низкой заторфованностью отличаются болота Восточной Сибири. Возможно, по этой причине в литературе описан лишь один участок с отчетливой минерализацией виванита (Зайцев, 1928). Роль современного заболачивания при этом остается весьма проблематичной, поскольку гнезда и желваки виванита обнаружены в подмытом береговым откосе р. Ципикан (Баргузинский округ), сложенном из сланцевых и иловатых глин серого цвета. В этом случае интересно то, что, несмотря на отсутствие торфа, виванит по-прежнему тяготеет к осадкам, обогащенным органическим веществом. Для того же района можно указать на обнаружение мелкой вкрапленности виванита в сапропелевых илах оз. Байкал (Князева, 1954). Возможно, что в обоих случаях общей причиной образования виванитовой минерализации явилось выветривание и переувлажнение нижнемеловых угленосных отложений, широко развитых несколько восточнее в пределах Витимского плоскогорья и содержащих проявления фосфоритов.

Непонятно в этой связи отсутствие виванитов в торфяниках Забайкалья. Во всяком случае они даже не упоминаются в работе Т. Т. Тайсаева (1974), посвященной ландшафтно-геохимической характеристике верховьев р. Витим. Болотная минерализация здесь почти исключительно представлена гидроокислами железа. На снижение миграционной активности фосфора значительное влияние, по-видимому, оказывают климатические особенности района, с которыми коррелируются гидрологические свойства почвогрунтов, скорость химического выветривания пород и биопродуктивность ландшафтов. Вероятно, по тем же причинам наряду с факторами геологического порядка отсутствуют визуально-определяемые фосфатно-железистые новообразования в болотах нижнего Приамурья (Прозоров, 1974) и Сахалина (Властова, 1960). В обоих случаях пойменные и долинные торфяники содержат слои торфа, сильно обогащенные намывным илистым материалом.

Незначительная вкрапленность виванита указывается для некоторых торфяников Камчатки (Орлов, 1939).

Несмотря на достаточно полную изученность горных и долинных торфяников Средней Азии и Казахстана, виванит в

ассоциации с торфом не обнаружен, хотя строение залежей свидетельствует о многократных этапах напления и последующего торфонакопления (Дружинин, Исаев, 1957; Левина, 1944; Никонов, 1943; Сахобиддинов, 1957). Вивианит встречается и в явно ключевых болотах, расположенных в горных долинах или на склонах и питающихся напорными грунтовыми и трещинными водами (Смиренский, 1946, 1951).

Таким образом, в СССР выделяется лишь одна крупная торфовивианитовая провинция, расположенная в европейской части, в пределах зоны смешанных и лиственных лесов и перехода их в лесостепь. Фактором обогащения торфов фосфором является близповерхностное залегание отложений мела и палеогена, обогащенных фосфатами кальция. Аналогичной может быть и роль четвертичных отложений, содержащих примесь фосфатов в результате экзарационной деятельности ледника.

Продолжением на запад этой полосы являются небольшие вивианитовые залежи Польши (Lieleniewski, 1939). Как отмечает Г. Шрайбер (1920), вивианит был найден далее в болотах около г. Карловы Вары в Чехословакии, в Эгерланде, Саксонии, Брауншвейге, в Приальпийской Баварии и Швейцарии. В более значительных концентрациях он отмечен в Мекленбурге, Шлезвиг-Гольштейне и Ганновере, а также в голландской провинции Дрент (Van Bemmelen, 1900; Gaertner, 1897). А. Гертнер указывает также на наличие вивианита в болотах Дании. Г. Шрайбер для района Себастиансберг (вероятно, южная Швеция) описывает торфовивианитовую залежь, в которой в подпочве находятся гнейсы, обогащенные апатитом. Мелкие стяжения вивианита обнаружены в илах оз. Осрум на юго-востоке Норвегии (Rosenqvist, 1970). Возможно образование фосфатов железа в низинных торфяниках Англии.

На севере Соединенных Штатов Америки и в пограничных провинциях Канады, близких по природным условиям к прибалтийской Европе, вивианит, по-видимому, не имеет столь широкого распространения, как в Германии или европейской части СССР. О наличии мелкой вкрапленности в торфе, представляющей лишь минералогический интерес, можно судить по некоторым публикациям канадских и американских авторов (Nriagu, 1972). В то же время для отдельных мест отмечаются значительные скопления болотных железных руд, которые в Европе часто ассоциируют с залежами сидерита и вивианита (Moog a. Meunard, 1929).

В настоящее время отсутствуют сколько-нибудь достоверные данные для положительного или отрицательного заключения о возможности образования фосфатов железа в торфяниках тропической зоны. Определенно можно пока говорить о концентрации фосфора (совместно с железом, алюминием,



марганцем, медью и барием) в органогенных илах некоторых бразильских озер. Б. Фрейберг (Freiberg, 1933), в частности, описывает оз. Агу-Брету, в которое «черными водами» вносится огромное количество Mn, P, Fe, Cu, Ni и др. Средняя мощность рудного ила составляет здесь 40 см. В его составе обнаружено: MnO—18,55%; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>—15,27; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—41,1; CuO+NiO—0,02; органических веществ—3,33; воды—58,55%. Для данного и близких к нему озер, расположенных в приморских штатах Минас-Жераис, Эспириту-Санту, Рио-де-Жанейро, помимо указанных элементов, отмечается повышенное содержание алюминия. Предполагается присутствие в верхних слоях вивинита, который глубже сменяется фосфатом кальция (Freise, 1933, 1937).

Можно полагать, что для тропических и приэкваториальных торфяников серьезным конкурентом железа при образовании фосфатов может выступать алюминий. Источником его являются аллитные коры выветривания, а минералогической формой—соединение типа варисцита  $AlPO_4 \cdot 2H_2O$ .

Приведенный краткий обзор позволяет сделать следующие выводы:

1) залежи вивинитов, если не считать редкие локальные образования в зоне окисления некоторых пегматитовых жил, приурочены к болотным районам с развитым процессом аккумуляции торфа. Исключение составляют лишь киммерийские железные руды Керченского полуострова, обогащенные раковинами моллюсков;

2) максимальные концентрации торфовивинитов тяготеют к южной границе ледниковых отложений четвертичного периода;

3) вивиниты приурочены исключительно к низинным торфам;

4) для образования залежей вивинитов в торфе необходимо сочетание полого-волнистого рельефа с некоторыми особенностями состава и строения пород; в частности, одним из решающих факторов является наличие в профиле эрозии пород и минералов, обогащенных фосфором.

### **Особенности залегания и форма залежей**

Приуроченность вивинитов к отложениям торфа предполагает какую-то зависимость их образования от жизнедеятельности болотных растений и среды оторфования, а также от развития болотного процесса в целом.

Известно, что торфяники по минеральному питанию (а в свою очередь по геоморфологическому положению и ботаническому составу торфа) подразделяются на три типа: низинные, переходные и верховые. Низинные торфяники занимают

депресссионные участки рельефа, тесно связаны с грунтовыми водами, обеспечивающими необходимую для торфообразования переувлажненность ландшафта, а также привнос минеральных веществ, и представлены обычно древесными, тростниковыми, осоковыми, гипновыми и другими растительными ассоциациями, свойственными данной геохимической обстановке. Они широко развиты в речных долинах и испытывают влияние сезонных паводковых разливов, отлагающих на поверхности значительные массы иловатого материала. В краевых зонах сказывается привнос тонкодисперсного минерального вещества со склонов.

Верховые торфяники обычно отражают более поздние стадии болотообразовательного процесса, когда за счет накопления торфа верхние слои оказываются изолированными от влияния грунтовых и наземных вод. Поверхность приобретает выпуклую форму. Переувлажненность объясняется атмосферными осадками, водоудерживающей способностью торфа и высокой гидрофильностью растений. Преобладает моховой сфагновый торф с примесью пушицы и древесных остатков сосны, т. е. видов, приспособленных к крайне низкой концентрации минеральных веществ и кислой реакции среды.

Переходные торфяники характеризуют состояние перехода от низинной стадии богатого минерального питания к стадии верхового болота.

Во всех случаях вивианиты и сидериты приурочены к низинному торфу, хотя современное состояние торфяника может быть и иным. Это, в частности, относится к болотным районам прибалтийской Европы (Van Bemmelen, 1900; Gaertner, 1897; Krusch, 1922, 1932). Приведем краткое описание некоторых залежей.

Болотный массив Эдервейн расположен в восточно-голландских провинциях Дрент и Гронинген и занимает обширное понижение на фоне полого-волнистого рельефа, связанного с ледниковой деятельностью. Имеются моренные образования, содержащие обломки скандинавских кристаллических пород. Грунтом болота служит песок, который одновременно является местным водоносным горизонтом.

В строении торфяной залежи различают четыре слоя: самый нижний (*darghsicht*), образованный в обстановке сильного обводнения (травяно-кустарничковая топь) и сложенный низинным торфом мощностью 0,5—1,0 м; переходный с большим количеством остатков древесных корней (0,2—0,4 м) и два верхних слоя, представленных так называемым старым (0,8—2,0 м) и молодым (0,4—1,1 м) сфагновым торфом (рис. 3, а).

Зольный остаток слоя «дарг» содержит очень мало кальция и много железа. В этом слое сосредоточена фактически



вся минерализация, которая имеет форму пятен, пятнышек, гнездовых скоплений и отдельных гнезд. Простираение весьма не выдержано, часто наблюдается расщепление минерализации на мелкие слойки, перемежающиеся с торфом (рис. 3, б). Максимальные размеры отдельных гнезд 14 м в длину, около 6 м в ширину при мощности до 0,5 м. В составе минерализации преобладает сидерит (обычно аморфный) с примесью вивианита. На растительные волокна приходится лишь около

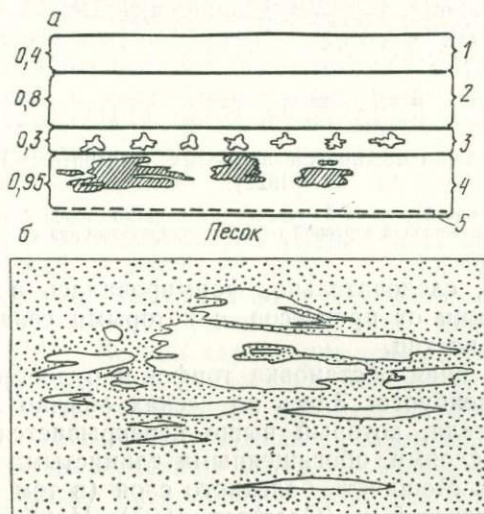


Рис. 3. Положение вивианит-сидеритовой минерализации в разрезе торфяника (а) и схематическое строение отдельных линз (б) — по Ван-Беммелену (Van Bemmelen, 1900):

1—слой молодого сфагнового торфа; 2—слой старого сфагнового торфа; 3—переходный слой с корнями деревьев; 4—низинный торф с минерализацией вивианит-сидеритового состава; 5—уровень грунтовых вод. Светлые участки на рис. 3, б — вивианит-сидеритовые линзы; остальное — торф

10% от веса всей массы. Вивианит приурочен главным образом к краевым, наружным, зонам гнезд, встречается в виде мелкой вкрапленности.

Восточное продолжение указанного болотного массива находится на территории западной Саксонии. Здесь также торфяная залежь смешанная, но несколько иного строения. По данным Круша (Krusch, 1922), низинный и переходный торфы ограничиваются осевой частью ложбины, а верховой перекрывает их и распространяется на пологие песчаные склоны (рис. 4).

Минеральные включения не выходят за пределы низинного торфа. Интересно, что состав включений почти исключительно сидеритовый (содержание  $P_2O_5$  не превышает

0,80%). Рудные тела имеют форму линз мощностью до 2 м, длиной в сотни метров при ограниченном поперечном размере. На глубине 10—20 см от поверхности сидерит окислен и замещен бурыми гидроокислами железа. Нерастворимый остаток, если не считать растительных волокон, составляет ничтожный процент от общей минеральной массы (от следов до

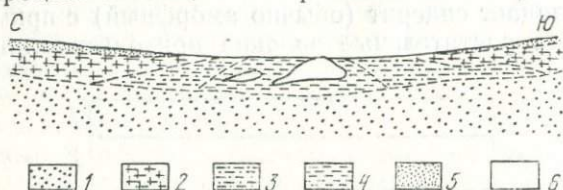


Рис. 4. Профиль через месторождение белых (сидеритовых) руд (Krusch, 1922):

1—песок; 2—более старый верховой торф; 3—переходный торф; 4—низинный торф; 5—молодой верховой торф; 6—сидеритовые руды

0,44%). Руда, следовательно, формировалась в обстановке полной изоляции от процессов, с которыми связан привнос механических частиц.

Несколько иная обстановка торфо- и рудообразования в болотах Мекленбурга. Здесь на песках обычно лежит слой озерного мергеля, который выше перекрывается низинным торфом с прослоями, обогащенными глинистыми и песчаными частицами. Мощность болотного слоя (в том числе с известью) достигает 5 м (Gaertner, 1897). Наиболее типичен такой разрез:

- 0,0—0,2 — гумусовый слой с красными минеральными включениями железистых гидроокислов (?);
- 0,2—0,4 (0,5) — болотный слой с песком, глиной и обильными красными включениями;
- 0,4—0,6 — торф с вивианитом и белыми (краснеющими на воздухе) пятнами сидерита;
- 0,6—1,1 — торф с мелкими (до 1 см<sup>3</sup>) пятнышками сидерита (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>—мало).

Ниже следует песок или озерный мергель. Сидерит встречается преимущественно в придонном слое торфа в виде мелких пятен и гнезд. Вивианит концентрируется выше (в слое 3), образуя, помимо дисперсных пятен, тонкие жилки мощностью до 5—10 мм, на органические волокна приходится до 85%.

Как в болотах Голландии, так и в болотах Мекленбурга небольшая примесь вивианита сопутствует дерновым железным рудам, причем фосфат в этом случае явно тяготеет к растительным остаткам и полостям, сохранившимся после разложения органического вещества.



Наиболее интересные залежи фосфатов железа выявлены в европейской части СССР. Экспедициями Института по удобрениям и инсектофунгицитам под руководством А. Н. Орлова в 1936—1937 гг. впервые была проведена ревизия месторождений торфовиванитов, установлены их запасы, главнейшие особенности залегания и состава.

Эти работы показали, что торфовиваниты присутствуют на разных элементах рельефа, связанных с эрозионной деятельностью текучих вод (Орлов, 1939). Во всех без исключения случаях торф представлен низинными видами, в значительной мере обогащен песчано-глинистым материалом и часто находится в погребенном состоянии. Минерализация имеет форму мелких разрозненных пятен, пятнистых сгущений, гнезд неправильной формы, небольших линз и караваеобразных тел площадью от единиц до сотен квадратных метров.

В полосе русской лесостепи (Курская, Липецкая, Орловская, Тамбовская и другие области) вкрапления виванита обычно связаны с ложбинными и овражно-балочными торфяниками (Орлов, 1939; Пьявченко, 1955, 1968; Добровольский, 1957, 1964). Весьма характерна приуроченность торфовиванитов к пирусловым участкам долин малых и средних рек, в профиле эрозии которых нередко вскрываются нижнемеловые и палеогеновые отложения, содержащие конкреции фосфорита. В заболоченной долине р. Снови, например, виванитовые линзы расположены непосредственно у современного берега реки и прослеживаются на расстоянии около 3,5 км при максимальной ширине 100—125 м. Суммарная мощность минеральных прослоев 0,5—0,75 м. Наиболее обогащенными оказываются выпуклости реки.

Фосфатизированные торфяники отмечаются также в сильно заболоченной пойме р. Неруссы (Брянская область). Помимо торфа, виванит встречается в «синей глине», подстилающей болотные отложения. Интересно, что еще ниже залегает прослойка (5—7 см) твердого красного ожелезненного песка, переходящего в водонасыщенный песок-пльвун. Этот факт со всей очевидностью свидетельствует о наличии кислорода в грунтовых водах, подпитающих торфяник. В пределах болота, особенно в его прибортовых частях, имеются выходы грунтовых вод (ключи). Фосфатно-железистая минерализация приурочена преимущественно к центральной части поймы. А. Н. Орлов (1939), из работы которого заимствовано описание данного участка, предполагает, что как карбонаты кальция, так карбонаты и фосфаты железа высаживаются из одного и того же раствора (грунтовых вод) по мере его просачивания в торфе (сначала отлагаются карбонаты кальция, а затем карбонаты и фосфаты железа).

Вивианиты торфяников западных областей Украины тесно ассоциируют с костными и растительными остатками в торфе (В. Ф. Лесняк и др., 1961). Выделяются разности, связанные с костями древних млекопитающих, со стеблями крупных осоковых растений, с раковинами четвертичных моллюсков, костями рыб. Площадь общей минерализации на отдельных участках менее гектара, но наибольшая насыщенность вивианитом — в кавернах скелетных остатков. В тех же торфяниках встречаются охристые и дерновые плотные железные и железо-марганцевые руды. Предполагается, что источником фосфора являлись живые организмы и продукты их жизнедеятельности. Какое-то количество фосфора, вероятно, заимствовано у фосфатов, рассеянных в осадочных породах, в том числе в породах ложа болот.

Форма вивианитовых залежей в торфяниках Северной Украины почти всегда имеет мягкие очертания, напоминающие желоб или полусферу в поперечном сечении. Болотные фосфаты развиты в виде пятен различного размера, насыщая отдельные слои торфа и тяготея чаще всего к верхам разреза. В некоторых случаях минерализация имеет придонное залегание, смыкаясь при этом с карбонатно-кальциевыми осадками озерной стадии, предшествовавшей торфонакоплению.

Большое количество торфовивианитовых месторождений, разнообразие форм и состава их рудных тел установлено для Белоруссии, особенно для ее восточных районов. А. Н. Орлов (1939) и Г. И. Бушинский (1946) считают, что типичной формой концентраций фосфатов железа в торфяниках БССР являются лопасти, площадь которых увеличивается вниз по течению водного потока, а мощность — вверх, где находятся «корни», связанные с выходами напорных грунтовых вод. По мере растекания «рудообразующегося раствора» залежь стравляется от минерального дна и все более приближается к поверхности, заканчиваясь в зоне аэрации окисленными фосфатами типа бераунита. А. Н. Орлов (1939) подчеркивает, что жильный характер залежей болотных фосфатов «почти всюду является господствующим». В местах наибольшей концентрации минерализация имеет «...некоторое подобие пластовых, иногда караваеобразных инъекций». Усматривается определенная минералогическая зональность, которая сводится к тому, что у места выхода ключей в придонном слое отлагается карбонат кальция, выше по разрезу и на некотором удалении от «корня» — сидерит и еще выше — вивианит, на поверхности торфа и в дерновом слое — фосфаты окисного железа и бурый железняк. Пространственно минерализация обычно приурочена к участкам наиболее глубокого погружения дна болота. Как и для районов Русской лесостепи, характерны полосы торфовивианитов вдоль берегов небольших



рек, имеющих заболоченную и заторфованную пойму. Длина таких полос, состоящих из цепочек более мелких линз, залегающих часто на межennom уровне воды в реке, может достигать нескольких километров. Запасы отдельных месторождений находятся на уровне сотен и первых тысяч кубических метров, реже это десятки тысяч и в исключительных случаях сотни тысяч кубических метров. Содержание  $P_2O_5$  (в среднем) колеблется от 3—5 до 10%, иногда выше. Положение различной по составу минерализации в торфяниках Белоруссии показано на рис. 5.

Работы, проведенные авторами в различных районах республики, позволяют дополнить ранее известные сведения о развитой здесь болотной минерализации, в том числе о торфовивинитах.

Район работ охватывал не только восточную часть Белоруссии, но также некоторые торфяники Гродненской, Брестской и северо-западной части Минской областей. Можно констатировать, что установленная А. Н. Орловым связь виванитовых залежей в торфе с близповерхностным залеганием отложений мела и палеогена подтверждается и для запада республики. Обращает на себя внимание тот факт, что торфовивиниты как бы оконтуривают с юга моренные аккумуляции, если при образовании последних хоть в какой-то мере эродировались мезо-кайнозойские отложения, обогащенные осадочными фосфатами. Севернее границы распространения пород мела, несмотря на наличие низинных торфяников, сходных по типу и условиям залегания, вивиниты редки и не образуют таких концентраций, как на юге лесной зоны.

Несколько обеднены фосфатами железа и обширные торфяные болота левобережной части Припятского Полесья. Не исключено, что в данном случае это связано с литологическим фоном, представленным в зоне активного водообмена преимущественно флювиогляциальными отложениями, утратившими прямую связь с породами мела и палеогена. Во всяком случае выход тяжелой фракции и содержание в ней фосфатов кальция для флювиогляциальных песков Полесья в несколько раз ниже, чем для моренных отложений Гродненской области (Геохимические провинции..., 1969). Наоборот, правобережное Полесье, территориально совпадающее с Северной Украиной, где меловые отложения имеют близповерхностное залегание, характеризуется определенной концентрацией торфовивинитов.

Остается справедливым положение о том, что единичные разрозненные вкрапления вивинита можно обнаружить почти в каждом более или менее значительном по площади низинном торфянике. Линзы, гнезда и прочие формы концент-

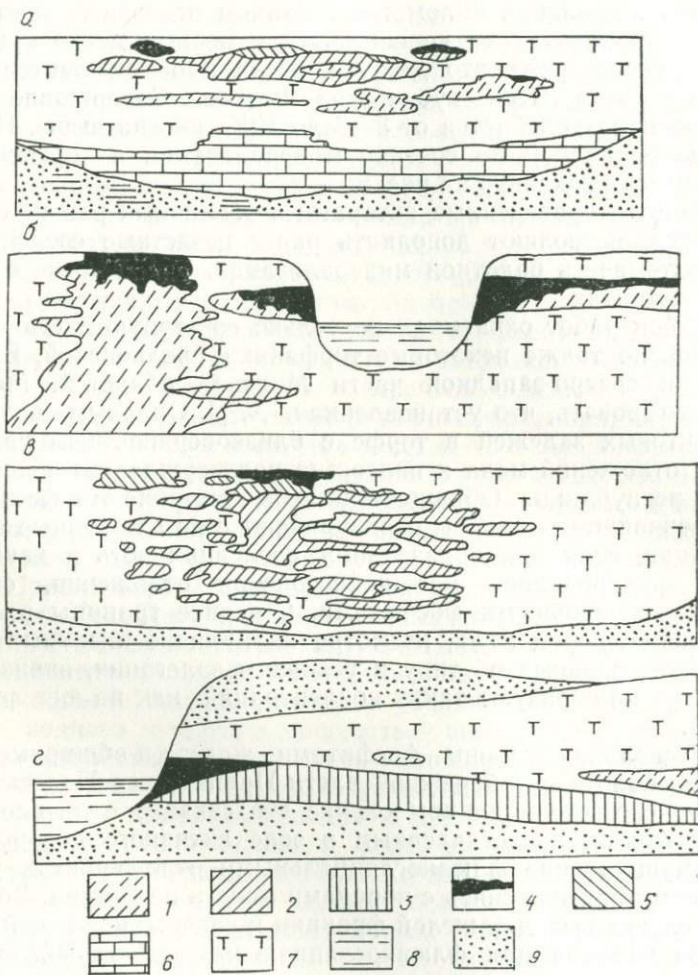


Рис. 5. Положение различной по составу минерализации в торфяниках Белоруссии (по Г. И. Бушинскому, 1946):

*a*—линзовидное залегание болотной извести и вивианита в торфе по р. Друть; *б*—болотный сидерит в виде штока и линзы в торфе, болото Лава; *в*—сплошная линза вивианита с сидеритом и пицитом в торфе, р. Вабиць; *г*—линза зеленой глины (шамозит?), залегающая на минеральном дне болота и перекрываемая торфом, болото Сметанка: 1—сидерит; 2—вивианит; 3—шамозит; 4—бурый железняк; 5—пицит; 6—болотная известь; 7—торф; 8—глина; 9—песок



раций фосфатов сравнительно редки и, действительно, сосредоточены главным образом в юго-восточном секторе республики.

Наиболее часто минерализация встречается вдоль русел рек на участках с широкой заторфовой поймой. Для таких рек Гродненской области, как Дитва и Зельвянка, вкрапленность вивианита можно обнаружить в узкой (5—10 м) прирусловой полосе почти на любом отрезке от верховьев до впадения в Неман. Река в таких случаях имеет спокойное течение, берега сложены торфом, а минерализация по глубине часто совпадает с меженным уровнем. Выше (вплоть до дернового слоя) торф содержит пятна бурых гидроокислов железа и фосфатов типа босфорита. Нижние слои обычно лишены какой-либо минерализации.

Характерен в этом отношении разрез в 5 м от берега р. Зельвянки напротив д. Золотеево. До глубины 1,25 м пройден шурф, далее образцы отбирались торфяным буром. Активное высачивание воды наблюдалось, начиная с 0,5 м, что приблизительно соответствует высоте берегового уступа:

- 0,05—0,20 — торф черный, осоково-древесный, зольность — 41,3%; содержание  $\text{FeO}$ —3,7;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ —10,4;  $\text{CaO}$ —8,9%;  $\text{pH}$ —6,45,  $E_h$  = +260 мв.
- 0,20—0,50 — торф осоково-древесный, разложенный ( $R = 50\%$ ) с тонкими пленками окисленных фосфатов железа, зольность — 65,6%;  $\text{FeO}$ —1,7;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ —7,74;  $\text{CaO}$ —4,8%;  $\text{pH}$ —6,63;  $E_h$  = +270 мв;
- 0,50—0,53 — торф осоковый с редкой вкрапленностью вивианита, зольность—35,7%;  $\text{FeO}$ —1,6;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ —1,6;  $\text{CaO}$ —4,3%;  $\text{pH}$ —5,85;  $E_h$  = —10 мв.
- 0,53—0,80 — торф древесно-тростниковый, зольность — 32,4%;  $\text{FeO}$  — 2,3;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ —0,34;  $\text{CaO}$ —4,4%;  $\text{pH}$ —6,62;  $E_h$  = —8 мв.
- 0,80—1,10 — торф тростниковый, зольность — 31,3%;  $\text{FeO}$  — 1,12;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — 0,42;  $\text{CaO}$ —4,3%;  $\text{pH}$  = 6,77;  $E_h$  = +7 мв.
- 1,10—1,20 — торф осоково-тростниковый, имеются остатки вахты; степень разложения невысокая (25—30%); зольность — 12,0—14,4%;  $\text{FeO}$ —0,6—1,3;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ —0,4—0,5;  $\text{CaO}$ —4,7—3,1%;  $\text{pH}$  = 6,5—6,75;  $E_h$  = +60 мв (на глубине 1,25 м).
- 1,9—2,05 — торф древесно-тростниковый, с большим количеством водных растений, запесоченный, зольность—27,7%;  $\text{Fe}$ —0,82;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ —0,1;  $\text{CaO}$ —2,43%;  $\text{pH}$ —6,78.

Ниже—песок серый, уплотненный.

Обращают на себя внимание некоторые особенности химического состава. Повышенное содержание железа (и фосфора) характерно лишь для верхней метровой части разреза. Вивианит в виде белых творожистых пятнышек сохраняется в случае изоляции его от воздуха водной прослойкой чаще всего на глубине, близкой к меженному уровню воды в реке. Именно этому слою соответствует скачок потенциала в область отрицательных значений ( $E_h$  = —10 мв), глубже  $E_h$  снова повышается (до +60 мв на глубине 1,25 м). Концен-

трация водородных ионов (непосредственное измерение в торфе) характеризует обстановку, близкую к нейтральной. Самое низкое значение рН соответствует вивиниту (рН 5,85). На расстоянии 10—15 м от русла минерализация исчезает. Содержание железа в торфах центральной поймы снижается до десятых долей процента, а фосфора — до среднего уровня, характерного для низинных торфов (см. табл. 9, разрез Зель-4). Если в описанном разрезе содержание фосфора в растворе достигает 397 мкг/л, то в водных пробах, отобранных в различных частях торфяника из шурфов, вскрывающих подстилающие пески, оно находится на уровне 70—300 мкг/л.

Указанные особенности строения разрезов и распределения фосфатов многократно повторяются в долине р. Дитвы, особенно в ее среднем и верхнем течении. Небольшие пятна вивинита (совместно с сидеритом) обнаруживаются в массе детритного органико-минерального руслового и старичного ила на глубине 2—2,5 м непосредственно у берега, сложенного в данном случае торфом.

Очень своеобразно положение фосфатно-железистой минерализации отмечено в нижнем течении р. Дитвы (2,5 км к северо-востоку от д. Огородники). Здесь на левом подмытом берегу реки высотой около 2 м обнажается погребенный торф, который залегает под черной, сильно гумусированной глиной, пронизанной желтыми и оранжево-бурыми фосфатами типа босфорита-пицита (рис. 6). В дерновом слое в большом количестве присутствуют бобовидные и гороховидные стяжения гетит-гидрогетитового состава с фосфатными корочками, сохраняющими подобие волокнистой структуры. Общий характер залегания пород в обнажении, как и современная поверхность, подчеркивает неглубокую ложбину, которая на более ранних этапах развития поймы являлась местом накопления тростниково-осокового торфа. Последующее обводнение привело к затоплению торфяника и отложению поверх торфа слоя черной глины, в которой сосредоточена основная минерализация. На некотором удалении от обнажения (в шурфах) глина имеет плотное сложение и, несомненно, является надежным водупором. Образование вивинита как исходного минерала в данном случае следует связывать с геохимической обстановкой, которая складывалась в самом водоеме. Возможно, что одной из причин мобилизации фосфора явилось заболачивание поймы на фоне повышенного содержания зерен фосфата кальция в речном аллювии и наилках. Влияние грунтовых и тем более напорных подземных вод как источников фосфора остается проблематичным, а положение минерализации в разрезе не дает основания для того, чтобы предполагать процесс вторичного



наложения фосфатов железа на ранее образованные осадки. Очевидно лишь местное перераспределение, связанное с окислением, просачиванием растворов вниз или с капиллярным подъемом и некоторой испарительной концентрацией на поверхности.

Для той же полосы весьма характерен расположенный приблизительно в 200 км на северо-восток от долины р. Дитвы торфяной массив Синюха (Вилейский район Минской об-

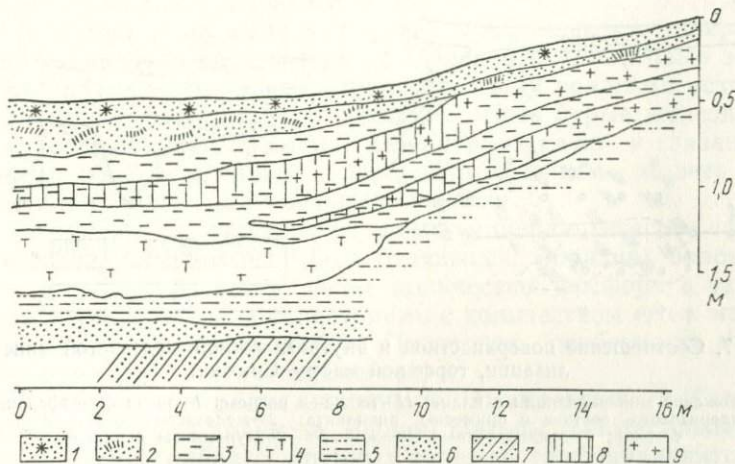


Рис. 6. Фосфатно-железистая минерализация в комплексе пойменных отложений р. Дитвы:

1—песок ожезненный; 2—песок с корочками и конкрециями гётита; 3—глина черная; 4—торф; 5—супесь серая; 6—песок светло-серый; 7—песок желтый; 8—желтые фосфаты железа; 9—оранжевые и бурые фосфаты железа

ласти), где широко распространено поверхностное ожезнение в форме порошковатых гидрогётитов. Содержание  $P_2O_5$  в них достигает 3,5%, хотя визуально фосфаты не диагностируются. Меньшие по площади и мощности залежи разрозненно встречаются вблизи русла р. Зуйки на протяжении около 5 км и на глубине около одного метра в торфе, иногда контактируя с подстилающим песком (рис. 7). Процессами окисления затронута не только поверхность торфяника, но и ниже лежащие слои. Минерализация в торфе представлена в основном ферроферригидратом — желеобразной аморфной массой состава  $mFe(OH)_3 \cdot nFe(OH)_2$ . По внешним признакам она близка к гидрату окиси — закиси железа, синтезированному в лабораторных условиях при ограниченном действии окислителя (Arden, 1950). Раскristаллизация такого коллоида в среде с повышенным значением рН приводит к образованию магнетита, что действительно наблюдалось в залежи. Здесь

же в общей смеси встречаются зернистые и желваковые стяжения сидерита, покрытые обычно пленкой бурых гидроокислов, мелкие конкреции гидрогётита (а, возможно, и лепидокрокита) и рассеянные пятна белого вивианита. Вивианит количественно подчинен другим минералам железа. Характерной формой залегания являются гнезда и плоские линзы, не имеющие каких-либо «корневых» окончаний типа тех, которые описывает А. Н. Орлов (1939).

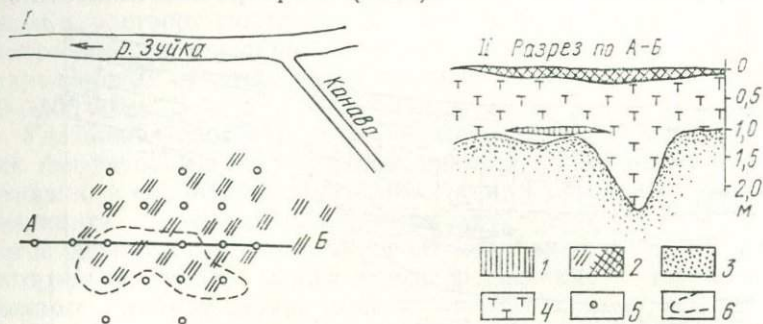


Рис. 7. Соотношение поверхностной и внутризалежной железистой минерализации, торфяной массив Синюха:

I—положение минерализации в плане; II—то же—в разрезе: 1—линза ферроферригидрат-сидеритового состава с примесью вивианита; 2—железистые охры; 3—песок; 4—торф; 5—зондировочные скважины; 6—контур линзы в плане

Нечто близкое по составу и мифрологии отмечается на торфяном массиве Сметанка (Шкловский район Могилевской области). Наличие здесь фосфатно-железистой минерализации было установлено еще в 20-х годах (Докукин и Беляева, 1925). Позже экспедицией А. Н. Орлова были получены более конкретные данные, из которых следовало, что на фоне интенсивного ожелезнения фосфаты железа развиты относительно слабо. В придонном слое торфа отмечалась «зеленая глина» (шамозит?) совместно с линзочками сидерита (Бушинский, 1946). По сравнению с начальным периодом изучения в настоящее время минерализация, по-видимому, претерпела существенное изменение. По обеим сторонам канализированного ручья отмечается широкая полоса порошковатых гидроокислов железа, залегающих на поверхности покровов мощностью 0,2—0,3 м. В местах выгорания торфа «охры» имеют ярко-красный цвет и состоят, помимо гётит-гидрогётита, из гематита с примесью маггемита. Внутризалежная минерализация имеет преимущественно сидеритовый состав с примесью оливково-зеленого коллоида — ферроферригидрата. Последний в виде «корневых» выступов (10—15 см) иногда слагает подошву охристого слоя (Лукашев, Ковалев, 1969). Фосфаты железа представлены окисленными разностями.



Сопоставляя в хронологической последовательности сведения о минерализации на участке, приходится констатировать одну интересную особенность — после осушения минеральные новообразования в торфе не только окисляются, изменяют состав, структуру, но и несколько перемещаются вверх и в направлении движения поверхностных и близповерхностных водных потоков. Через какой-то промежуток времени минерализация в своей основной массе оказывается сосредоточенной в дерновом слое.

Для обширных мелкозалежных торфяников и минеральных болот Полесья к северу от Припяти вивианитовые залежи не характерны. Здесь в низинах между пологими всхолмлениями широко распространены болотные бурые железняки, приуроченные, как правило, к дерновому слою и связанные своим происхождением с перераспределением железа под влиянием процессов почвенного оглеения.

Несмотря на отсутствие явных минералогических форм фосфатов, содержание  $P_2O_5$  в отдельных образцах болотных руд достигает 8—10%. Общее количество фосфора в такого рода месторождениях сопоставимо с количеством его в месторождениях торфовивианитов. Последняя особенность имеет определенный генетический смысл.

Наиболее интересны вивианиты Могилевской и Гомельской областей. В долине р. Черной Натопы (Мстиславльский и Кричевский районы) крупных залежей торфовивианитов не обнаружено, но мелкая вкрапленность и отдельные фосфатно-железистые конкреции распространены широко. Водораздельные участки сложены днепровской и московской моренами, покрытыми сверху лессовидными суглинками и супесями. Отложения мела залегают на небольшой глубине, хотя в обнажениях не встречаются. Среди торфяных залежей большой процент высокозольных, причем для средних частей разрезов весьма характерен и широко распространен карбонатный торф. Карбонатность обусловлена пелитоморфным и ракушечным кальцитом. Вивианит в виде мелких пленок и пятен встречен на нескольких участках центральной и прирусловой поймы. Торф в этом случае обычно сильно зазолен, переходя в глинистую разность или замещаясь черной гумусированной глиной. Одновременно с вивианитом почти на той же глубине (0,8—1,2 м) встречаются тонкие прослойки и линзочки зернистого сидерита. В различных частях торфяника и у его краев имеются выходы подземных вод в виде ключей, иногда довольно обильных, но ни в одном из них содержание фосфора не достигает даже 100 мг/л.

За 6—7 лет после спрямления и частичного углубления р. Черной Натопы в стенке нового русла на урезе воды местами сформировались зернистые ячеистые агрегаты вивианит-

сидеритового состава (рис. 8). Подстилаются они обычно песком и сизой оглеенной глиной, имеют форму клина, направленного острием в сторону залежи. Твердый остов сложен сидеритом, замещающим растительные волокна. Вивианит в виде индигово-синей побелости и мелких землистых масс, а также окисленные разности (желтые и оранжевые) заполняют поры и образуют тонкие наружные оторочки. На

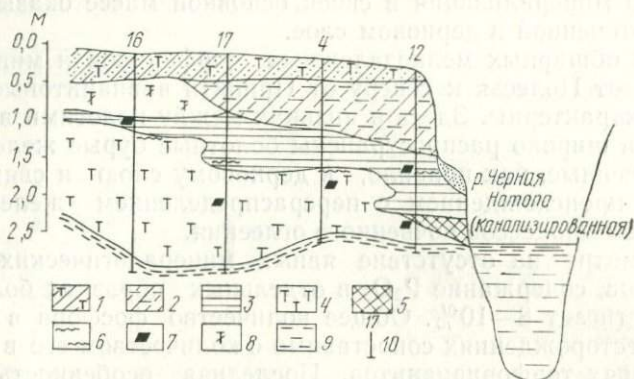


Рис. 8. Образование вторичных вивианит-сидеритовых ячеистых агрегатов на береговом уступе канализированной р. Черной Натопы:

1—торф плотный, обохренный с песком; 2—суглинок серый; 3—глина гумусированная; 4—торф; 5—ячеистые фосфатно-сидеритовые конкреции; 6—примазки и прослои сидерита; 7—вкрапленность вивианита; 8—торф глинистый; 9—глина сизая (глей); 10—зондировочные скважины

границе с песком обнаруживаются плоские желвачные конкреции, представленные песчаным материалом на сидеритовом цементе.

В береговых обрывах реки под слоем торфа или оторфванной почвы можно встретить субконические конкреции, сужающиеся книзу, с полыми каналами в центре от разложившихся корневых растительных волосков (табл. I, рис. 3). Это так называемые «роренштейны», или трубчатые конкреции, своим происхождением связанные с нисходящим перемещением гумусовых компонентов, железа, в меньшей мере фосфора и цементацией вмещающей породы. Химический состав конкреции:  $P_2O_5$ —3,84%;  $Fe_2O_3$ —32,38;  $FeO$ —2,50;  $Al_2O_3$ —2,84;  $CaO$ —2,20;  $CO_2$ —1,02%. В шлифе заметны алевритовые частицы, бурая и буровато-желтая изотропная цементирующая масса, составляющая 70—75%. По сравнению с «роренштейнами» из озерного мелководья (Ohle, 1934) описанные конкреции явно обогащены фосфором, причем источником фосфора является поверхностный слой торфяной почвы.



Интересны на том же торфяном массиве и фосфатно-глинистые боченковидные конкреции, обнаруженные у края болота в глине, перекрывающей торф (табл. I, рис. 1). Имеются фрагменты корневищ тростника, вокруг которых происходила концентрация железистых фосфатов и уплотнение глинисто-алевритовой массы. В поперечном разрезе заметны концентрические полосы, обусловленные разной степенью насыщения породы фосфатом (табл. I, рис. 2). Содержание основных химических компонентов по разрезу показано в табл. 17. Шурф пройден у дренажной канавы. Насыпной грунт снят.

Как уже отмечалось выше, наибольшее количество месторождений торфовивианитов сосредоточено в юго-восточной части Белоруссии.

Типичным для этого района можно считать торфяной массив Усохи Добрушского района Гомельской области. Фосфаты железа в количестве 26 тыс.  $m^3$  при среднем содержании  $P_2O_5$  6,0% были установлены еще А. Н. Орловым (1939). Торф мощностью 3—6 м заполняет узкую ложбину, вытянутую в широтном направлении более чем на 15 км среди водноледниковых отложений среднего плейстоцена, и подстилается сизой оглеенной глиной, переходящей в такую же тонкую супесь. В прибортовых частях местами обнажаются суглинки и супеси московской морены.

Минеральные образования разрозненными пятнами встречаются на протяжении нескольких километров. Характерны многослойные залежи в форме ступеньчатых линз небольшой мощности. В поперечном сечении их площадь достигает иногда квадратного метра, но обычно меньше, вплоть до единичных крапинок (табл. I, рис. 5). По длинной и короткой осям торфяника размеры линз примерно одинаковы, очертания в плане, по-видимому, близки к изометрическим. По составу — это близкая к однородной смесь фосфатов и карбонатов железа, с некоторым тяготением вивианита к наружным слоям. Основная минерализация концентрируется в приосевой части торфяника, хотя отдельные тела фосфатов, залегающие на 0,5—1,0 м ближе к поверхности, подсечены скважинами и в других местах (рис. 9).

Следует указать на одну особенность, которая, возможно, имеет генетическое значение — все минеральные сгущения локализуются в торфах топяной группы (осоковых и тростниковых). Они отсутствуют в придонных древесных и промежуточных древесно-осоковых и древесно-тростниковых торфах. В дерновом слое уже после осушения образовались оранжевые и желтые разности окисленных фосфатов.

Белые мажущиеся шарики вивианита иногда (гораздо реже, чем в торфе) встречаются в сизой глине основания тор-

Содержание фосфора, железа и кальция в одном из разрезов краевой части заторфованной долины р. Черной Натопы (у д. Ананьичи, Кричевский район Могилевской области), % на сухой вес

Порода	Глубина, м	Влажность, %	Зольность	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	pH
Супесь серая с затеками бурых гидроокислов железа	0,53—0,73	43,1	81,4	0,75	8,95	0,19	0,08	5,60
Черный пылеватый суглинок с бобовинами гидрогогита	0,73—0,85	68,0	72,4	2,16	32,1	0,45	0,26	6,10
Суглинок с порошокватыми налетами гидроокислов и желтых (окисленных) фосфатов железа	0,85—0,96	45,0	88,4	5,00	23,7	0,19	0,07	6,10
Глина серая, плотная, с остатками корневищ тростника и редкими пятнами ожелезнения	0,96—1,02	22,6	96,5	0,20	2,65	0,53	0,38	6,10
Глина такая же, более однородная	1,30—1,40	23,4	96,3	0,08	1,46	0,45	0,22	6,25
Глина такая же, с редкими крапинками желтых, белесых и голубых фосфатов железа	1,52—1,62	24,4	95,6	1,25	3,77	0,16	0,07	5,80
Боченковидная фосфатно-глинистая конкреция	1,52—1,62	—	—	2,81	6,47	0,63	—	—
Глина серая с гнездами песка, остатками хвоща и тростника	2,10—2,20	28,4	93,8	0,07	1,36	0,59	0,04	6,50
Торф тростниковый, плотный	2,40—3,00	80,0	16,1	0,55	1,45	0,93	0,22	6,60
Торф тростниковый с остатками водных растений и мелкими раковинами пресноводных моллюсков	3,10—3,50	81,6	15,1	0,20	0,98	1,88	0,22	7,40
Торф тростниковый, обогащенный песком и глиной	3,70—4,10	66,6	71,8	0,31	0,93	0,80	0,21	7,50
Торф такой же, карбонатный	4,10—4,25	75,8	37,9	0,49	1,75	1,28	0,19	7,40



фьяника. Наличие рассеянных растительных остатков свидетельствует в этом случае о стадии минерального заболачивания, которая предшествовала накоплению торфа. Такого рода образования были отмечены в нескольких точках на месторождении Кораблище (Чечерский район Гомельской области). В самом торфе минерализация имела вид серии цепочек тонких линз вивианит-сидеритового состава (табл. I, рис. 6).

Пожалуй, самыми интересными с точки зрения торфовивианитов являются Белицкий и Лозово-Приборский торфяники.

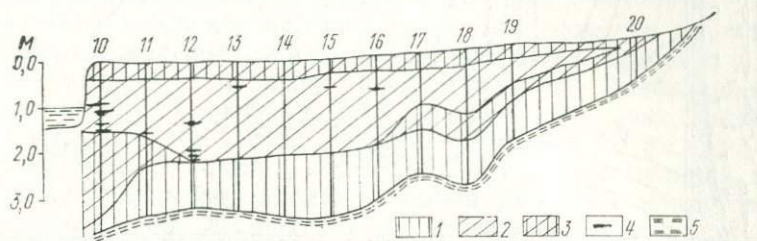


Рис. 9. Строение торфяной залежи и положение вивианит-сидеритовых линз на торфомассиве Усохи (разрез через южную часть торфяника):

1—торф лесной; 2—торф топяной; 3—торф лесотопной; 4—вивианит-сидеритовые линзы; 5—глины и суглинки

ки, расположенные на границе Рогачевского и Буда-Кошелевского районов Гомельской области. Местом накопления торфа служила неширокая ложбина (или сквозная долина) в междуречье рр. Днепра и Сожа. К западу сток с торфяника идет через р. Ржавку, впадающую в Днепр у г. Жлобина, к востоку — через р. Белицу, принадлежащую к системе р. Чечеры, притока р. Сожа. Торфяник имеет пологие склоны, сложенные днепровской мореной. Есть основания полагать, что ложбина в определенной мере отражает унаследованность более древнего (доднепровского) рельефа. Во всяком случае несколько восточнее ее в пойме р. Ржавки у д. Денисовичи бурением обнаружено глубокое врезание днепровской морены и венедского гляциоаллювия в осадочное ложе, сложенное породами верхнего мела (Горецкий, 1970).

Торф на месторождении сложен тростниковыми и древесно-тростниковыми видами, в нижней части разреза иногда детритный или сапропелевидный, переходящий ближе к основанию в карбонатный сапропель, содержащий раковины моллюсков. Озерная стадия развития торфяника, по-видимому, была неповсеместной и ограничивалась отдельными переуглублениями. Торфовивианиты имеют массовое распространение, причем мощность отдельных линз доходит до метра и более. Общие запасы вивианитизированного торфа

при среднем содержании  $P_2O_5$  8,3% исчисляются величиной 300 тыс.  $m^3$  (Орлов, 1939). До начала осушения торфяник и имеющиеся на нем водоемы и водотоки представляли собой непролазную тростниково-кустарниковую топь с большим количеством так называемых окон, т. е. выходов напорных

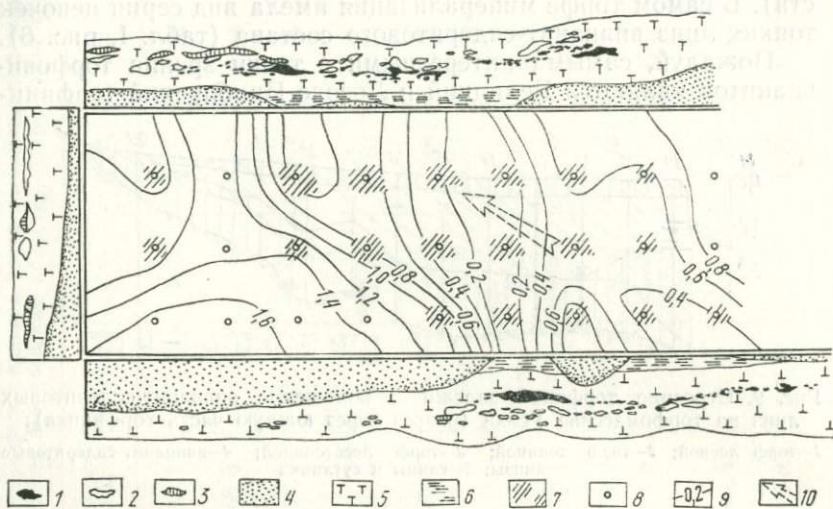


Рис. 10. Форма и особенности залегания фосфатно-железистой минерализации на участке Лово-Приборского торфяного массива:

1—линзы и гнезда сидеритового и вивианит-сидеритового состава; 2—вивианит; 3—окисленные фосфаты железа; 4—песок; 5—торф древесно-тростниковый; 6—ил торфянистый; 7—скважины, вскрывшие минерализацию в торфе (заштрихованная площадь пропорциональна интенсивности минерализации); 8—зондировочные скважины; 9—изогипсы ложа торфяника (отметки условные); 10—направление минералообразующего потока

грунтовых вод (Тюльпанов и др., 1948; Орлов, 1939). Минерализация представлена вивианитом, сидеритом, окисленными фосфатами и гидроокислами железа в форме плащеобразных залежей на поверхности и системы линзовидных прослоев на глубине 1,0—1,2 м.

На площади торфяника минерализация развита не повсеместно, а локализована в виде струй, отражающих направление какого-то водного потока. Иногда в таких местах дно имеет некоторое погружение, и собственно торф подстилается торфяным илом (явно отмученным) или карбонатным сапропелем (сапроколом).

На рис. 10 показана документация стенок дрена (в развертке). Расстояние между ними около 35 м. В промежутке проведена зондировка разреза торфяным буром по сетке  $10 \times 10$  м.



Вырисовывается совершенно очевидная приуроченность минеральных линз к углублению в ложе торфяника. Нижние линзы имеют преимущественно сидеритовый состав, выше они заметно обогащаются вивианитом. В связи с осушением приповерхностная минерализация представлена разнообразными оранжевыми, бурыми и желтыми фосфатами окисного железа в смеси с железистыми охрами. О характере распределения железа и фосфора, величинах Eh и pH (замерялись непосредственно в торфе) по разрезам на данном и близлежащих участках дает представление табл. 18.

Лозово-Приборский торфяной массив является частью болотного комплекса долины р. Чечеры от ее верховьев до устья. Именно в этом районе ранее отмечалась наибольшая насыщенность торфовивианитами. Поскольку в свое время А. Н. Орловым (1939) и Г. И. Бушинским (1946) было высказано предположение о связи фосфатных аккумуляций в торфе с подземными водами, выходящими в виде ключей в ложе торфяников, авторы особое внимание, помимо изучения самой минерализации, уделяли опробованию и анализу всех водных источников в пределах болотных массивов и по их периферии (табл. 14—16).

Из гидрохимических анализов следует, что максимальное содержание фосфора характерно для вод, контактирующих с минеральными прослоями. В них же заметно повышена концентрация двухвалентного железа. Обогащены фосфором и воды, отобранные из дернового слоя обводненных мочажин. Наоборот, выпадение хлопьев гидроокиси железа ведет к снижению содержания фосфора. Совершенно ничтожно его участие в балансе гидрохимических компонентов грунтовых вод и даже вод, несомненно относящихся к мергельно-меловой толще верхнего мела. Низкое содержание фосфора в пробах, отобранных из ключей на дне дренажных канав или в их стенках в непосредственной близости от торфовивианитовых залежей, не дает основания рассматривать напорные воды в качестве единого и повсеместного источника фосфора при образовании его минеральных концентраций в торфе.

### **Минеральный состав фосфатов железа**

Для пресноводных торфяников, находящихся в стадии естественного развития, речь может идти главным образом о двух образующих концентрации минеральных группах, которые представляют научный, а иногда и практический интерес — о карбонатах и фосфатах железа.

Бурые гидроокислы («болотные железные руды») отражают обстановку зародышевого торфяного болота или бо-

лее поздней деградации торфяника с соответствующим понижением уровня грунтовых вод и фактическим прекращением накопления новых масс торфа.

Важной биохимогенной примесью в торфе иногда являются карбонаты кальция. Но, как показывают исследования среды торфяных болот, в настоящее время этот процесс не имеет широкого распространения (во всяком случае в торфяниках восточной половины Белоруссии) и не идет ни в какое сравнение с карбонатонакоплением, которое осуществлялось на поверхности обводненных болотных топей в бореальное и атлантическое время голоцена.

В пресноводных болотах весьма незначителен процесс сульфидообразования. Основной фактор, лимитирующий процесс,— недостаток сульфатно-сульфидных компонентов. Наоборот, сульфиды железа превалируют над всеми минеральными новообразованиями в тех торфяниках, где имеет место контакт торфа с сульфатными водами, как например в приморских болотах Колхиды, некоторых отшнурованных и заболоченных лагунах Прибалтики, манграх тропических и субтропических побережий.

Фосфаты железа составляют обширную группу минералов (несколько десятков), среди которых выделяется сравнительно небольшое количество кристаллических видов и значительное — аморфных разновидностей пестрого и непостоянного химического состава.

В торфяных месторождениях фосфаты представлены:

1) вивианитом — минералом белого цвета, мягким, маслянистым, устойчивым лишь в бескислородной обстановке;

2) керченитами — более окисленными аналогами вивианита, имеющими голубую, синюю (до индигово-синей, почти черной) и зеленую окраску, кристаллическую структуру и образующимися в обстановке более глубокого стационарного положения уровня грунтовых вод;

3) желтыми и оранжевыми разновидностями, преимущественно аморфными (или слабо анизотропными), многоводными, иногда определяемыми как бераунит, босфорит, пицит, дельвоксит, с почти полным замещением  $Fe^{2+}$  на  $Fe^{3+}$ ;

4) бурыми и буровато-коричневыми землистыми массаами неопределенного состава, которые по своей природе, вероятно, относятся к сорбционным системам (сорбция ортофосфата на гидратах окиси железа).

**Вивианит** — начальный член соответствующей минеральной группы — восьмиводный ортофосфат закисного железа. Химическая формула:  $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ . В расчете на такой состав в нем содержится:  $FeO$ —43%;  $P_2O_5$ —28,3;  $H_2O$ —28,7%.



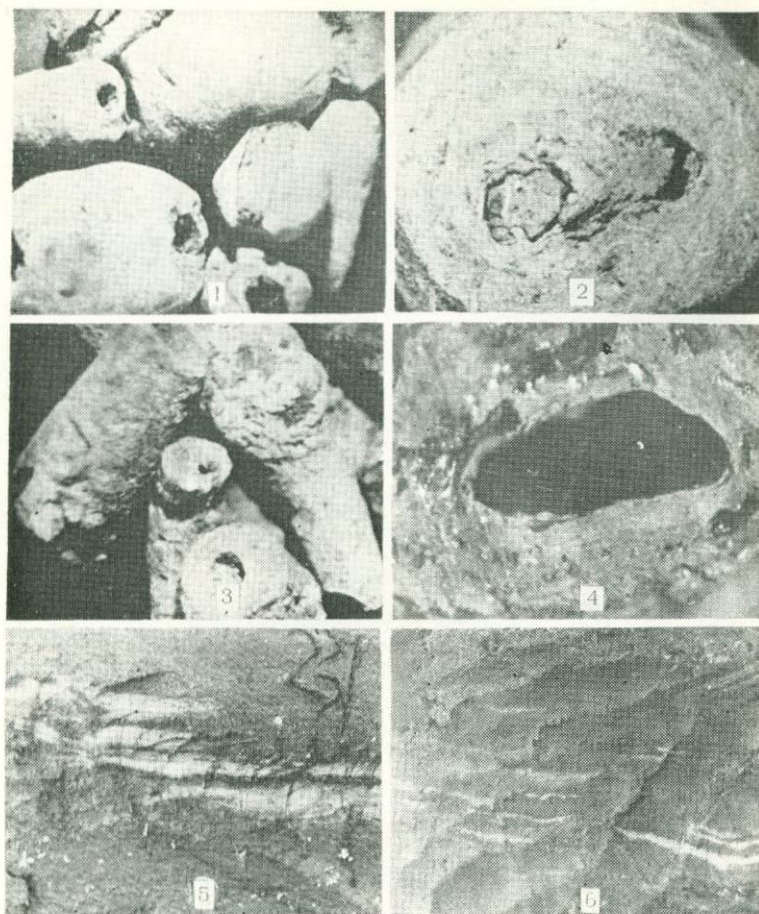


Рис. 1. Фосфатно-глинистые конкреции, общий вид

Рис. 2. Фосфатно-глинистые конкреции, поперечный срез,  $\times 4$

Рис. 3. Фосфатно-железо-гумусовые конкреции (роренштейны) из берегового обрыва р. Черной Натопы

Рис. 4. Фосфатно-железистая конкреция (поперечный разрез); отчетливо видны участки стекловатого гётита

Рис. 5. Вивианит-сидеритовые линзы в торфе

Рис. 6. Мелкие прослои вивианит-сидеритового состава в торфе (торфомассив Кораблище, стенка карьера)

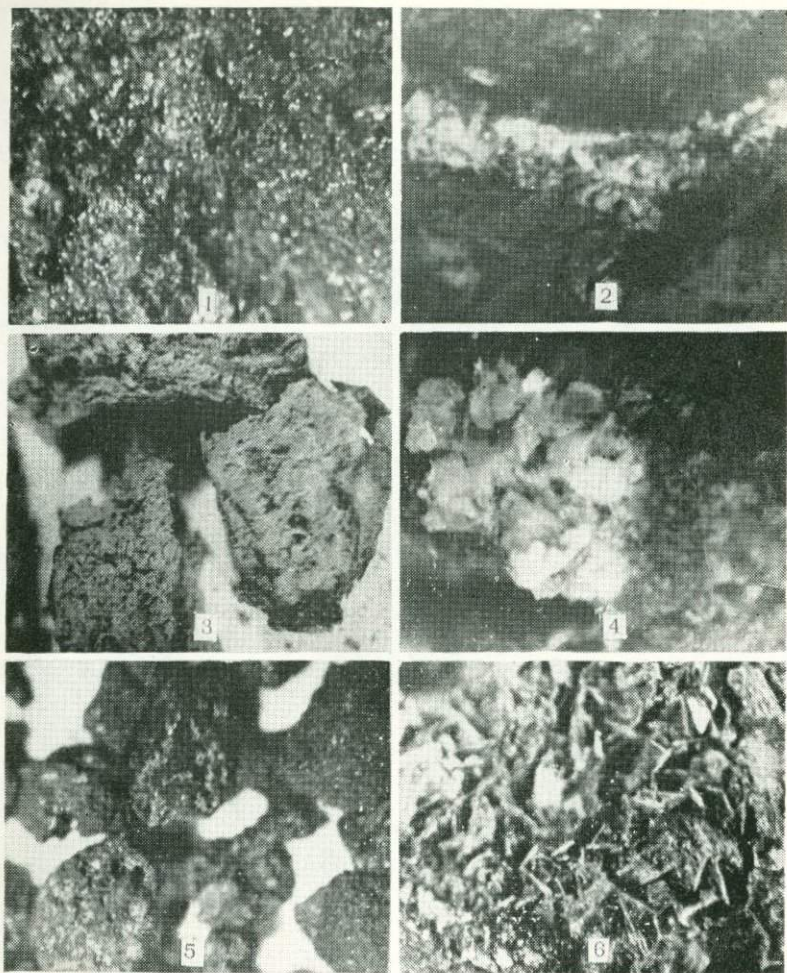


Рис. 1. Сплошная масса пластичного зеленовато-желтого сидерита с рассеянными мелкими выделениями вивианита (белые точки),  $\times 8$

Рис. 2. Прослой белого вивианита в массе сидерита,  $\times 12$

Рис. 3. Вивианит, заполняющий внутренние полости растительных остатков в торфе,  $\times 8$

Рис. 4. Пластинчатые кристаллы белого вивианита в поровом пространстве торфа,  $\times 8$

Рис. 5. Тонкие чешуйки керченита на зернах сидерита,  $\times 8$

Рис. 6. Пластинчатые кристаллы синего керченита,  $\times 15$



В виде мелких пятнышек величиной с маковое зернышко его можно встретить, по существу, на любом низинном торфянике ниже водного уровня. В подобном точечном нахождении вивианит обычно не замечают или принимают за плесневые грибки, которые встречаются на поверхности форменных остатков торфа. В связи с синими глинами, подстилающими торф или скапливающимися в заболоченных понижениях, аналогичный минерал в интерпретации немецких исследователей известен под названием церулесцита. Такой термин использовался и в отечественной литературе, хотя его употребление не дает ничего существенно нового. Отмечается лишь, что церулесцит из глины очень быстро окисляется до бурых форм, тогда как в торфе «синий фосфат» более устойчив (Орлов, 1939). «Синяя глина» с мелкими белыми крапинками вивианита наблюдалась нами на урезе меженного уровня воды в р. Сож в 4—5 км выше г. Чечерска. Окисление с изменением цветовой гаммы породы действительно проходило очень быстро. Валовое содержание фосфора в этом случае не превышало 1 %.

Вивианит является первичным фосфатом железа в торфяниках. Все остальные разнообразные минералогические формы отражают стадии его окисления, физического и химического преобразования.

В местах массовой концентрации вивианит ассоциирует с сидеритом, располагаясь гипсометрически на более высоком уровне, покрывая сидеритовые конкреции снаружи в виде белой полужидкой пленки (табл. II, рис. 1) или заполняя открытые полости между консолидированными участками минеральной массы (табл. II, рис. 2). Очень часто вивианит развивается во внутренних порах растительного аттрита (табл. II, рис. 3).

В свежих образцах торфовивианитов минерал имеет исключительно сметаноподобную консистенцию и, возможно, не обладает совершенством кристаллической структуры. На воздухе он быстро синееет и при высыхании образует порошковатые землистые агрегаты. Лишь в одном случае (в глинах р. Черной Натопы, перекрывающих торф) были обнаружены мельчайшие сростки белых пластинчатых или бесцветных прозрачных столбчатых кристаллов, нарастающих на стенки микропустот (табл. II, рис. 4). В этом случае скорость окисления была заметно пониженной.

Постоянная высокая увлажненность агрегатов вивианита и подверженность их окислению даже при кратковременном контакте с воздухом очень затрудняет измерение физических констант и точную оценку химического состава. Нам не удалось охарактеризовать вивианит в неизменном состоянии ни по оптическим свойствам, ни по особенностям внутренней



Содержание фосфора, железа и кальция в торфе из разрезов с вивианит-сидеритовой минерализацией, % на сухой вес

Порода	Глубина, м	Влаж-ность, %	Золь-ность	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	pH	Eh
<i>Торфяной массив Лозово-Приборский, шурф 3</i>								
Дерн осоковый	0,05—0,15	70,2	10,1	0,40	2,79	3,00	5,70	+325
Торф древесно-тростниковый	0,20—0,30	81,5	8,8	0,15	2,74	3,38	5,70	+330
Торф такой же, с окисленными фосфатами железа	0,35—0,45	75,1	67,9	17,5	35,7	2,68	5,70	+155
Торф такой же, без видимой минерализации	0,46—0,52	82,7	16,4	3,32	10,1	4,03	6,00	+75
Торф такой же, с вивианитом	0,54—0,60	71,7	80,7	18,1	32,9	1,73	5,10	+20
Торф такой же, без видимой минерализации	0,65—0,70	83,6	12,2	1,05	4,80	4,35	6,90	+50
Торф тростниково-древесный, с вивианит-сидеритовой минерализацией	0,70—0,75	82,6	57,5	3,38	13,21	3,45	5,55	+50
Торф древесно-тростниковый, без видимой минерализации	0,85—0,95	85,4	11,4	0,09	2,52	4,05	6,05	—
Торф такой же	1,2—1,3	85,1	13,4	0,12	2,25	4,80	6,20	+120
Торфянистый ил	1,35—1,45	84,1	14,6	0,17	2,57	4,56	6,15	+140
Песок	1,55—1,65	15,2	99,7	0,03	0,75	—	—	—

*Торфяной массив Лозово-Приборский, шурф 6, вблизи осевой линии торфяника*

Охра буро-красная, порошокватая	0,05—0,10	—	—	13,2	61,5	3,09	—	—
Торф осоковый, сухой	0,25—0,46	76,5	5,5	0,16	2,26	1,49	4,80	+340
Торф тростниковый с окисленными фосфатами железа	0,50—0,60	71,6	50,7	14,35	27,72	1,53	4,35	+365
Плотная корочка оранжевых, желтых и голубых фосфатов железа	0,65—0,69	50,9	83,2	23,4	48,2	1,18	—	—
Торф с примесью желтых фосфатов железа	0,73—0,75	73,7	57,4	15,8	35,4	1,39	4,55	+355
Торф с вивианитом	0,91—0,93	35,2	41,1	12,8	25,5	0,44	5,00	+40
Торф осоковый с вивианитом	1,40—1,50	74,4	49,8	12,8	27,3	1,67	5,00	0
Сидерит с примесью вивианита	1,61—1,65	63,4	63,7	11,1	50,7	2,38	6,20	0

Торф осоково-тростниковый, с небольшой примесью сидерита	1,90—1,95	83,2	9,8	0,28	3,25	3,98	5,40	+40
Торф осоковый	2,23—2,26	86,0	6,9	0,11	0,95	2,98	6,10	+190
Торф тростниково-осоковый с вахтой (топяной)	2,73—2,75	94,0	12,7	0,10	0,78	2,40	6,20	+80
Торф такой же	2,90—3,03	86,4	7,7	0,10	0,70	2,69	6,20	+110
То же	3,10—3,20	87,0	6,9	0,17	1,34	3,96	6,10	+45(?)

*Торфяной массив Сойка у с. Науховичи Чечерского района Гомельской области, возле канализированного ручья*

Охра красно-бурая, порошокватая	0,0—0,24	—	—	10,34	46,1	8,50	—	—
То же, магнитная фракция	»	—	—	5,64	75,1	5,68	—	—
Желтые сноповидные и порошокватые фосфаты железа	С поверх-ности	—	—	24,4	44,5	2,33	—	—
Желтые фосфаты железа в торфе	0,24—0,31	59,2	65,0	12,48	39,7	—	5,85	—
Торф древесно-тростниковый, с охристыми пятнами	0,31—0,55	79,0	20,5	1,10	12,25	—	4,95	—
Торф ожелезненный	0,55—0,72	64,2	71,5	4,47	54,0	—	6,20	—
Торф с сидеритом и гидроокислами железа	0,72—0,85	56,4	70,9	3,08	55,7	—	6,45	—
Торф тростниковый, с сидеритом и вивианитом	0,85—0,95	76,1	62,5	10,2	34,2	—	6,15	—
Торф древесно-тростниковый, с сидеритом	0,95—1,09	81,3	45,3	9,47	27,7	—	5,65	—
Сидерит с пленкой оливково-зеленого ферроферригидрата	1,09—1,28	59,2	73,9	6,67	56,2	2,99	6,50	—
Торф тростниковый без видимой минерализации	1,30	83,8	15,3	0,34	4,98	5,78	5,80	—
Торф древесно-тростниковый, с небольшой примесью вивианита	1,53	80,1	36,3	1,73	14,4	3,99	7,30	—
Торф тростниково-осоковый	1,80	85,8	8,5	0,17	2,34	2,67	5,30	—

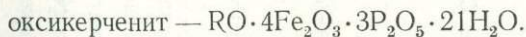
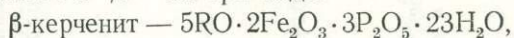


структуры. Возможно, в других условиях минерал образует более устойчивые и более доступные для исследования формы, как это характерно, например, для керченских табачных солитово-псевдоолитовых руд Новоселковского месторождения Керченского полуострова (Шнюков, Науменко, 1964).

Синтезированный в лабораторных условиях минерал имел состав:  $\text{FeO}$ —43,55%;  $\text{P}_2\text{O}_5$ —29,12;  $\text{H}_2\text{O}$ —27,82%, что отвечало формуле  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 7,6\text{H}_2\text{O}$  (Ковалев, Генералова, 1974). В анализах природного минерала даже при самом тщательном отборе белой пластичной массы всегда определялось некоторое количество окисного железа.

Разновидностью вивианита является так называемый паравивианит такого же состава, но с частичным замещением закисного железа марганцем, магнием или кальцием. Для торфов эта форма не характерна, и, возможно, сам термин, введенный еще в 1910 г. С. П. Поповым, уже в какой-то мере устарел, как устарело и представление о точных стехиометрических соотношениях компонентов во всех последующих, более окисленных, разностях фосфатов железа. Здесь совершенно справедливо замечание А. Н. Орлова (1939) о том, что в современных болотных отложениях фосфаты железа по степени окисления составляют непрерывный ряд. Они только в известной мере подобны вивианитам, керченитам, бераунитам, но полностью им не идентичны.

**Керчениты** — групповое название весьма характерных минералов, производных от вивианита, содержащих, помимо закисного железа, некоторое количество железа окисного. Согласно С. П. Попову (1929), минералы подразделяются по соотношению  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  на три вида:



Наименее окисленный  $\gamma$ -керченит, для которого формула в молекулярном виде приблизительно может быть выражена как  $(7-7,5)\text{RO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5 \cdot (22-23)\text{H}_2\text{O}$ , где  $\text{R} = \text{Fe}, \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Ca}$ .

Новые фактические данные позволяют усомниться в индивидуальности каждой из форм, поскольку этому противоречит постепенность изменения химического состава и общность внутренней структуры при разной ее упорядоченности. Более справедлива, по-видимому, точка зрения Ф. В. Чухрова и Л. П. Ермиловой (1956), согласно которой в ряду вивианит — керчениты одновременно с увеличением степени окисленности минералов идет разрушение кристаллической решетки вплоть до полной ее аморфизации.

Керчениты легко определяются в поле благодаря яркой голубой окраске, которая появляется на агрегатах вивинита уже через несколько минут после извлечения их из залежи. В зоне, расположенной выше уровня грунтовых вод, но испытывающей периодическое подтопление, керчениты являются основной формой фосфата железа. Наряду с тонкочешуйчатыми и землистыми массами они образуют корочки индигово-синего (почти черного) цвета, особенно в ассоциации с ячеистыми конкрециями сидерита (табл. II, рис. 5). Гораздо реже можно встретить пластинчатые кристаллы голубого, синего, а иногда и бутыльно-зеленого цвета (табл. II, рис. 6; табл. III, рис. 1). Интересно, что переход в этом случае от белого или бесцветного вивинита к голубовато-синему керчениту идет через голубовато-зеленоватую форму.

При длительном нахождении на воздухе первичная пластичная минеральная масса становится порошковатой, рассыпчатой, голубая окраска как бы выцветает, блекнет, появляются бурые пятна. При проникновении кислородсодержащих вод в массу голубого керченита вдоль трещинок появляются полосы воскоподобного бледно-желтого цвета. Весьма характерны ячеистые текстуры, наследующие структурно-текстурные особенности торфа. Размеры отдельных ячеек 1—2 мм (до 3—4 мм). Стеночные перегородки состоят либо сидеритом, либо гумусовым веществом и мелкочешуйчатым торфом с зернами аллотигенного кварца. Фосфаты (керчениты и более окисленные разновидности) занимают открытое пространство, иногда совместно со смолистыми черными натеками коллоида гуминовых кислот.

На комочках торфа фосфаты развиваются обычно снаружи, причем внешняя зона бывает представлена порошковатым керченитом, внутренняя — тонкочешуйчатым. Широко распространены псевдоморфозы по форменным растительным остаткам с замещением их внутренних полостей.

В иммерсии под микроскопом даже среди землистого керченита выделяются мелкие чешуйки, обладающие сильным плеохроизмом: ярко-синие по  $N'_p$  и почти бесцветные по  $N'_g$ . Удлинение положительное (иногда отрицательное), погасание прямое. В сечениях, перпендикулярных плоскости чешуек, агрегаты имеют вид иголочек с плеохроизмом от зеленовато-желтого до голубого. Погасание в этом случае косое под углом около  $35^\circ$  к  $N'_g$ .

Зеленый керченит, выделенный из мелких жеод в сидеритгидрогётитовых плоских конкрециях, залегающих в основании осушенного торфяника (у д. Ровенская Слабода Речицкого района Гомельской области), имеет вид таблитчатых зерен, которые легко раскалываются на тончайшие



чешуйки. Плеохроизм от желтого до синего, показатель преломления по  $N'_g$ —1,628,  $N'_p$ —1,616, двупреломление — 0,012.

Химический состав четырех керченитов из белорусских торфяников показан в табл. 19. За исключением зеленого аналога, три остальных минерала характеризуются примерно одинаковыми содержаниями форм железа (отношение двухвалентного железа к трехвалентному — около единицы), т. е., согласно ранее принятой классификации, их следует относить к  $\beta$ -керченитам. Зеленый фосфат в этом случае весьма близок к вивианиту, соответствуя начальной  $\gamma$ -разности керченитов. Минералы с Лозово-Приборского торфяника почти лишены щелочноземельных металлов, тогда как в двух других их суммарное содержание составляет 3,5—3,8%.

Несколько озадачивает наличие до 3% окиси алюминия. Если исходить из топотактических превращений в исходном вивианите, алюминий оказывается чуждым компонентом. Возможно, что в данном случае алюминий не связан со

Таблица 19

Химический состав болотных керченитов, % на сухой вес

Компонент	1	2	3	4
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	24,86	26,90	22,64	26,55
FeO	18,96	21,68	27,27	39,70
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21,25	21,00	23,70	7,37
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,67	3,32	—	—
CaO	Не обн.	0,60	2,73	2,32
MgO	»	Не обн.	1,05	1,17
MnO	—	—	0,15	0,69
Na <sub>2</sub> O	0,02	—	—	—
K <sub>2</sub> O	0,01	—	—	—
CO <sub>2</sub>	0,93	0,78	—	—
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	26,76	24,69	—	—
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	5,85	19,48	—	—
н. о.	4,30	1,48	—	—
Сумма	99,76	100,45	—	—

Примечание. Из расчета исключены CO<sub>2</sub> и эквивалентное количество FeO (по сидериту).

1 — голубой порошковатый фосфат из зоны окисления Лозово-Приборского торфяника (Гомельская область), ЛП-СФ; эмпирическая формула: 4,2FeO·2,7(Fe, Al)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·25,5H<sub>2</sub>O; 2 — голубовато-синий фосфат, образовавшийся в бюксе по белому вивианиту (Лозово-Приборский торфяник, Гомельская область), Б-98; эмпирическая формула: 4,6(Fe, Ca)O·2,8(Fe, Al)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·21,6H<sub>2</sub>O; 3 — голубой землистый фосфат из зоны окисления торфяника Белый Мох (Могилевская область), БМ-2-9; 4 — бутылочно-зеленый, янокристаллический фосфат из мелких жезд в сидерит-гидрогетитовых конкрециях, залегающих в основании осушенного торфяника (Польсье, Гомельская область), 1319-6.

Таблица 20

Рентгенометрические спектры керченитов

1		2		3	
<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>
6,68	5	7,82	5	7,99	3
4,88	2	6,73	10	6,71	10
		4,86	4	4,91	3
3,86	2			4,05	3
		3,83	2	3,87	1
3,18	5			3,63	3
2,97	8	3,20	5	3,20	5
		2,97	7	2,97	4
				2,83	5
2,70	10	2,70	6	2,70	5
2,52	3	2,52	4	2,54	4
2,43	4	2,42	3	2,44	1
2,30	2	2,31	3	2,31	2
2,21	2	2,22	2		
2,19	1	2,21	2	2,19	2
1,98	1	2,07	2	2,07	3
1,93	2	1,91	2	1,93	1
1,78	3	1,77	1	1,76	2
1,67	3	1,67	4	1,68	2
1,59	3	1,58	3	1,60	2
		1,52	1	1,53	1
		1,49	2	1,51	1
		1,41	1		

Примечание. Съемка проводилась на рентгеновской установке Дрон-0,5 с медным антикатодом, фильтр никелевый, сила тока 10 тА, напряжение 5 в, скорость 2<sup>б</sup> в мин.

1 — голубой порошковатый фосфат из зоны окисления Лозово-Приборского торфяника (Гомельская область), ЛП-СФ; 2 — голубовато-синий фосфат, образовавшийся в бюксе по белому вивианиту (Лозово-Приборский торфяник, Гомельская область), Б-98; 3 — бутылочно-зеленый ясно-кристаллический фосфат из мелких жеод в сидерит-гидрогетитовых конкрециях, залегающих в основании осушенного торфяника (Полесье, Гомельская область), 1319-6.

структурой фосфата железа, а до некоторой степени сконцентрировался в первичной коллоидной массе в результате сорбции. Вероятность такого предположения соответствует понижению почти на целый порядок концентрации алюминия в водах из шурфов, содержащих фосфатно-железистую минерализацию (по сравнению с торфяными водами на участках без наложенной на торф минерализации).

Три образца из четырех болотных керченитов, показанных в табл. 19, были изучены рентгеновским методом. Как и следовало ожидать, наиболее четкие рефлексы получены для зеленого  $\gamma$ -керченита, обладающего совершенной кристаллической структурой (табл. 20, колонка 3). К нему приближа-



ется голубовато-синий фосфат (колонка 2), отобранный в поле как белый вивианит, но частично окислившийся за время хранения (2 месяца). Голубой порошокатый керченит (колонка 1) отражает зашедший еще дальше процесс окисления, о чем свидетельствует не только более низкое содержание в нем закисного железа, но также размазанность

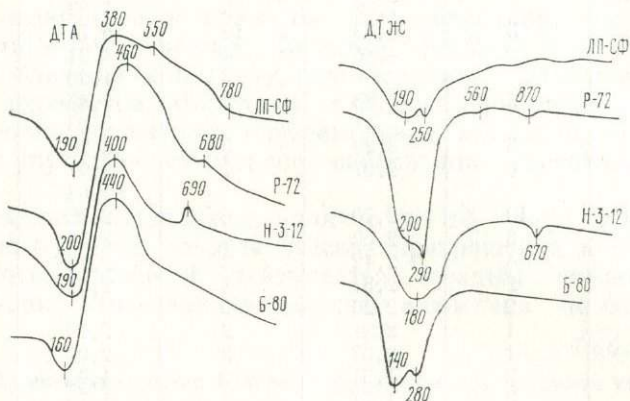


Рис. 11. Кривые нагревания керченита и желтых фосфатов железа

и заметно пониженная интенсивность рефлексов на дифрактограмме. Тем не менее все минералы объединяются общностью типа кристаллической структуры, унаследованной от вивианита.

Термографический метод дает для всех фосфатов железа сходные кривые (рис. 11). На дифференциальной кривой (ДТА) образца ЛП-СФ отмечается эндотермический эффект потери  $H_2O$  при  $190-250^\circ$  и экзотермический эффект перекристаллизации при  $380^\circ$ . Небольшой перегиб, связанный с выделением тепла, улавливается при  $550^\circ$ . Возможно, он обусловлен небольшой примесью кварцевых зерен.

Дифференциальная кривая потери веса (ДТЖ) специфична не только для фосфатов, но и для гидратов окислов железа, образовавшихся по фосфатам. В интервале  $170-260^\circ C$  она имеет два пика, связанных, по-видимому, с потерей кристаллизационной и гидратационной воды ( $H_2O^+$  и  $OH^-$ -групп). Общая потеря веса голубого порошокатого керченита (ЛП-СФ) составляет 30,6%, что почти точно соответствует содержанию в образце суммы  $H_2O^+$  и  $H_2O^-$ . В атмосфере азота получены более сложные кривые, но их интерпретация пока затруднительна.

**Желтые и оранжевые фосфаты железа** наиболее характерны для самого верхнего слоя осушенных торфяников и

являются здесь наряду с гидроокислами железа основными носителями фосфора. Иногда они накапливаются в порах и трещинках пойменных песчаных и песчано-глинистых отложений, залегающих выше речной межи (как, например, в долине р. Дитвы).

Минералогическая идентификация этой группы фосфатов наименее определена. Желтые фосфаты некоторые авторы сопоставляют с босфоритом (Добровольский, 1957; Попов, 1938; Чухров, Ермилова, 1956), другие — с бераунитом (Орлов, 1939); оранжевые и буровато-красные — с оксикерченитом и пицитом (Попов, 1929; Сидоренко, 1944). Каждый из названных минералов в еще большей мере, чем керчениты, далек от строгих стехиометрических отношений компонентов. Обобщенно их состав выражают следующими формулами:

босфорит (0,4—0,7)  $RO \cdot 4,5 Fe_2O_3 \cdot 3P_2O_5 \cdot (25—26) H_2O$ ,

бераунит  $RO \cdot 4Fe_2O_3 \cdot 3P_2O_5 \cdot 11H_2O$ ,

пицит  $3Fe_2O_3 \cdot 3P_2O_5 \cdot nH_2O$ .

Желтые фосфаты чаще всего встречаются в виде землистых масс на открытой поверхности торфа или в дерновом слое. Иногда (как на торфянике Ржавец, Чечерский район) они образуют мелкие конкреции, схожие по форме с бобовинами бурых железняков. Очень характерны корковые образования на стенках открытых полостей или в слое торфа на глубине 20—30 см. В поперечном срезе корок отчетливо заметна игольчато-волокнистая структура в виде сноповидных розеток с расходящимися вверх или перепутанными лучами (табл. III, рис. 3). Поверхность бугристая, напоминающая при увеличении потоки застывшей лавы (табл. III, рис. 2). По существу, это покров, образовавшийся в результате слияния множества сферолитов. При осторожном раскалывании выявляется радиально-лучистая внутренняя структура (табл. III, рис. 4). Местами заметны трещинки, связанные с дегидратацией минерала. Более зрелой фазой обезвоживания, по-видимому, являются розетки, которые весьма похожи на развернувшийся цветочный бутон (табл. III, рис. 5). Вероятно, вследствие вторичного растворения многие агрегаты имеют сглаженную, как бы оплавленную скелетную форму, иногда сахаровидны.

На стенках микропустот в торфе или в минеральных породах желтые фосфаты образуют тонкоигольчатые, реже пластинчатые сростки, близкие по форме к аналогичным образованиям керченитов и вивианита (табл. III, рис. 6). Столь же характерны фитоморфозы (табл. IV, рис. 1), но



замещение не сплошное, а с тенденцией к какой-то избирательности. Рядом могут находиться частицы, до предела насыщенные фосфатом и совершенно лишенные его. Обычно в первую очередь замещаются мягкие непрочные ткани растений. Наружная оболочка, более устойчивая к разрушению, часто — единственный признак растительного остатка.

В начальной стадии окисления желтые фосфаты ассоциируют с полужидкими массами голубого (местами бирюзового) керченита, окаймляя их снаружи или вдоль каких-либо каналов и отделяясь полоской блеклого (белесоватого) цвета. В этом случае фосфат характеризуется сливным сложением, без внутренней дифференциации вещества.

Глубокое и продолжительное окисление ведет к появлению порошковатых гидроокислов железа. Фитоморфозы в этом случае являются центрами образования небольших конкреций, состоящих из слоев гётита, чередующихся с корочками реликтов сноповидных фосфатов. В одной из таких конкреций (в поперечном разрезе) отмечена следующая зональность: внутренняя пустая полость — 1,2 мм; желтовато-бурый фосфат, местами микрошестовато-волокнистый — 0,12 мм; черный гётит со смолистым блеском, просвечивает красным цветом в тонких скслах — 0,25 мм; оранжево-коричневые мягкие фосфаты — 0,1 мм; слой петельчатого гётита — 0,15 мм; наружный тонкий слой оранжевых фосфатов в форме розеток (табл. I, рис. 4).

Оранжевые фосфаты встречены исключительно в форме бугристых покровов, сфероидальных агрегатов и отдельных сферолитов (табл. IV, рис. 3). В ассоциации с желтыми корочками они слагают самые наружные зоны и при потере некоторого количества воды снижают интенсивность своей окраски, становятся неотличимыми от основной минеральной массы. Оранжевые фосфаты, таким образом, представляют собой разновидность желтых фосфатов более молодой генерации, содержащей большее количество молекул кристаллизационной воды. Форма обособления в виде застывших капель свидетельствует об осаждении из коллоидного раствора в результате его старения, разрыва сплошности и стягивания вещества к отдельным центрам. Последнее хорошо видно на рис. 4 (табл. IV), отражающем начальный этап отложения фосфата железа на поверхности растительного остатка. Многократное повторение процесса приводит к слиянию сферолитов в сплошную бугристую корочку (табл. IV, рис. 2).

Существенно отличаются от описанных сферолиты буровато- и вишнево-красной сочной окраски (табл. IV, рис. 5). При дегидратации они сохраняют буроватый цвет, обладают более высоким показателем преломления и, вероятно, пред-

ставляют дальнейшую стадию обеднения минерала фосфором и обогащения железом.

Наблюдения, выполненные главным образом с помощью бинокулярного микроскопа, позволяют в отношении желтых и оранжевых фосфатов высказать предположение об их двойственном происхождении. Их можно рассматривать как более глубокую стадию окисления минералов виванит-керченитового ряда. В этом случае все переходы не связаны с привнесением вещества. С другой стороны, почковидные агрегаты и отдельные сферолиты указывают на явное отложение фосфатов трехвалентного железа из раствора, что отражает процесс разрушения фосфатов в одном месте, перенос фосфора и образование более молодых поколений минерала — в другом. О том же свидетельствуют скелетные зерна со сглаженными сливными очертаниями, в которых, однако, при раскалывании обнаруживается правильная ориентация вещества в виде тонких иголочек и волокон.

В поляризованном свете при наблюдении под микроскопом желтые фосфаты обычно изотропны. Реже в них можно подметить при скрещенных николях слабую интерференционную окраску в серых и желтоватых тонах первого порядка. Хорошо заметны игольчато-волокнистые структуры, иногда таблички и зерна неправильной формы, желтой окраски, без плеохроизма. Некоторые пластинки имеют темные пятна или буроватый оттенок, который усиливается и становится основным у буровато-красных фосфатов.

Показатели преломления изменяются в широких пределах от 1,656 до 1,686 у желтых и от 1,670 до 1,730 у буровато-красных. Для первых более характерны значения 1,66—1,67. Точность измерения показателя преломления зависит от влажности образца. Наличие вокруг зерна водной пленки дает заниженные значения  $N$ .

Химический состав желтых и оранжевых фосфатов показан в табл. 21, 22. При отборе на анализ особое внимание уделялось однородности и представительности образца. Недостающая до 100% часть представлена нерастворимым остатком. По сравнению с керченитами здесь резко понижено почти до полного исчезновения содержание двухвалентного железа. На то же количество фосфора (в основу взята ячейка из шести атомов фосфора) приходится от 5,2 до 6,9  $R_2O_3$  и 23—29 молекул  $H_2O$ . Если вычесть алюминий, то желтые фосфаты окажутся весьма близкими по составу к босфориту. Исключение составляет образец Н-3-12 (колонка 4, табл. 21), отобранный с поверхности в сухой сезон. Его можно было бы сопоставить с бераунитом, но последний характеризуется кристаллической структурой, чего нет в данном случае.



Химический состав желтых фосфатов железа,  
% на сухой вес

Компонент	1	2	3	4	5	6
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	24,08	21,24	23,37	24,41	18,21	19,49
FeO	1,85	8,51	1,43	0,36	7,46	2,79
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	43,31	32,51	40,67	44,09	37,95	42,94
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,54	5,84	3,06	2,64	6,08	1,47
CaO	1,16	3,80	3,44	2,33	3,33	2,15
Na <sub>2</sub> O	0,18	0,92	0,19	0,15	0,28	0,06
K <sub>2</sub> O	0,10	0,66	0,03	0,10	0,07	0,01
CO <sub>2</sub>	1,37	не опр.	0,37	0,45	5,20	0,66
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	23,20	26,52	23,18	14,92	21,00	23,98
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	7,78	5,26	6,48	7,97	3,72	7,62
Сумма	97,79	100,00	95,74	89,45	99,58	93,55

Примечание. Во всех анализах содержание MgO ниже чувствительности метода. Из расчета исключены CO<sub>2</sub> и эквивалентное количество FeO (по сидериту).

1 — желтые сноповидные розетки игольчато-волокнистой структуры, из корковых образований, Лозово-Приборский торфяник, Гомельская область, ЛП-ЖФ; эмпирическая формула: 0,3RO·5,2(Fe, Al)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·22,8H<sub>2</sub>O; 2 — оранжево-желтые сноповидные агрегаты, с поверхности, тот же торфяник, Б-10; эмпирическая формула: 3,7RO·5,3(Fe, Al)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·29,6 H<sub>2</sub>O; 3 — воскоподобные сливные и землистые массы желтых (с буроватым оттенком) фосфатов, гл. 0,24—0,31 м, торфяник у с. Науховичи, Гомельская область, Н-3-10; эмпирическая формула: 1,5RO·5,2(Fe, Al)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·23,4H<sub>2</sub>O; 4 — палево-желтые, игольчато-волокнистые и воскоподобные конкреции фосфатов с поверхности торфяника у д. Науховичи, Гомельская область, Н-3-12; эмпирическая формула: 0,8RO·5,2(Fe, Al)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·14,4H<sub>2</sub>O; 5 — желтые сноповидные розетки игольчато-волокнистой структуры, из корковых образований, Лозово-Приборский торфяник, Гомельская область, ЛП-4-16а; эмпирическая формула: 0,3RO·6,9(Fe, Al)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·27,2H<sub>2</sub>O; 6) бобовидные стяжения желтых и желто-бурых фосфатов из дернового слоя осушенного торфяника Ржавец, Гомельская область, Р-72; эмпирическая формула: 1,3RO·6,2(Fe, Al)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·29,0H<sub>2</sub>O.

В составе оранжево-красных и буровато-красных фосфатов наблюдается дальнейшее возрастание R<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и связанной воды. При всей тщательности отбора не удалось избежать попадания примазок гидроокиси железа, а для образца ЛП-4-16б — мелких зерен сидерита, скрытых под фосфатной коркой (колонка 3, табл. 22). В этой связи приведенным анализам трудно найти минералогические аналоги. Можно отметить в целом, что чем больше окислена минеральная масса, тем труднее определить минеральный носитель фосфора.

Рентгеновское изучение желтых и оранжевых фосфатов оказалось малоэффективным. На дифрактограммах не было за-

фиксировано ни одного отражения, которое по своей интенсивности хоть сколько-нибудь отличалось бы от фона.

Кривые нагревания достаточно четкие, но характеризуют не отдельные минеральные виды, а группу фосфатов железа в целом (рис. 11). На дифференциальных кривых выделяется до трех эффектов (два экзо- и один эндо-). Экзотермический эффект при 680—690°, как считают Ф. В. Чухров и Л. П. Ермалова (1956), связан с кристаллизацией аморфного фосфата железа или с перекристаллизацией неустойчивого фосфата, возникающего в более низкотемпературной области.

На кривых ДТЖ отмечается два пика потери воды при 140 и 280° и небольшой — при 670—690°. Иногда эффект заметен в виде пологого уступа и на кривой потери веса. Для точной диагностики изменений фосфатов в данном температурном диапазоне требуются специальные исследования.

**Фосфатизированные железистые охры** — крайние члены ряда фосфатов железа в зоне окисления. По отношению к

Таблица 22

Химический состав оранжево-красных и буровато-красных фосфатов из Лозово-Приборского торфяника, Гомельская область, % на сухой вес

Компонент	1	2	3	4
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	22,45	17,55	13,56	8,61
FeO	2,40	0,75	5,58	3,45
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	36,14	42,49	45,24	36,39
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,72	6,91	3,52	2,83
CaO	1,12	0,93	2,79	1,96
Na <sub>2</sub> O	0,15	0,14	0,13	0,09
K <sub>2</sub> O	0,09	0,06	0,06	0,04
CO <sub>2</sub>	Не обн.	Не обн.	4,91	Не опр.
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	24,53	27,37	24,14	16,88
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	35,01	34,51	3,81	10,14
Сумма	95,60	96,20	99,93	70,25

Примечание. Во всех анализах содержание MgO ниже чувствительности метода. Из расчета исключены CO<sub>2</sub> и эквивалентное количество FeO (по сидериту).

1 — оранжево-желтые и оранжево-красные сноповидные и таблитчатые агрегаты из корковых образований в торфе; эмпирическая формула: RO·5,9(Fe, Al)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·25,9H<sub>2</sub>O; 2 — оранжево-красные и бурые фосфаты, ЛП-6-4-6; эмпирическая формула: 0,7RO·7,5(Fe, Al)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·36,9H<sub>2</sub>O; 3 — желтовато-бурые сноповидные и буровато-красные пластинчатые и почковидные фосфаты с примесью сидерита, ЛП-4-166; эмпирическая формула: 0,5RO·9,9(Fe, Al)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·42,0H<sub>2</sub>O; 4 — оранжево-бурые фосфаты с примесью свободных гидроокислов железа с поверхности, Б-80; эмпирическая формула: 4,1RO·12,5(Fe, Al)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·45,9H<sub>2</sub>O.



ним нельзя применить минералогические критерии, которые использовались ранее. Это, по существу, или тонкая механическая смесь фосфатов трехвалентного железа с субколлоидной гидроокисью железа, или сорбционные системы, в которых фосфор слабыми химическими или вандерваальсовскими силами связан с положительно заряженными мицеллами гидратов полутораокисей.

Фосфатизированные охры широко распространены на поверхности осушенных торфяников в тех районах, где отмечаются залежи торфовиванитов. Они являются хорошим индикатором менее окисленных минеральных ассоциатов фосфора на некоторой глубине в торфе. Лишь в случае слишком далеко зашедшего процесса пространственного перераспределения вещества фосфатизированные охры могут оказаться единственным носителем фосфора в разрезе. Распределение их по площади торфяника имеет пятнистый характер. В случае обширных покровов охры могут отражать процесс окисления не фосфатов, а обогащенных железом болотных вод. Таковы мягкие болотные железные руды, в которых тем не менее концентрация  $P_2O_5$  повышена и составляет несколько процентов.

Вследствие слабой подвижности гидроокиси железа охры относительно исходных минералов обеднены фосфором. С течением времени фосфор, по-видимому, выносится латеральными водными потоками, а на месте прежних залежей с комплексной минерализацией остаются гидроокиси железа типа многоводных гидрогетитов.

В дерновом слое, который в течение даже одного года испытывает неоднократное переувлажнение и иссушение, формируются своеобразные слоистые фосфатно-гетитовые конкрекции, подобные описанным ранее.

В табл. 23 приведены результаты химического анализа некоторых фосфатизированных охр и слоистых конкреций. Обращает на себя внимание наличие иногда значительных количеств закисного железа, которое можно в определенной мере связать с кристаллическим сидеритом, более устойчивым на воздухе. Не исключено, что под покровом окисных фосфатов может быть законсервирована и часть фосфатов смешанного состава. Такие случаи реальные и наблюдались при исследовании иммерсионных препаратов.

На дифрактограммах не было получено ни одного отражения, характерного для фосфатов, но явно устанавливалось присутствие других железистых минералов. Так, в образцах зернистых агрегатов (фракция 0,25—1 мм), выделенных из охристой массы, отобранной с поверхности осушенных торфяников (колонки 1 и 2, табл. 23), отмечено несколько пиков, соответствующих базальным отражениям маггемита

Химический состав фосфатизированных охр из зоны окисления  
болотной фосфатно-железистой минерализации,  
% на сухой вес

Компонент	1	2	3	4	5
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	10,34	13,19	5,33	13,21	3,83
FeO	3,69	2,72	10,66	5,56	Не обн.
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	41,99	58,36	51,72	40,11	62,09
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,69	2,72	2,52	5,00	3,63
CaO	8,50	3,09	2,20	2,21	1,40
Na <sub>2</sub> O	0,06	0,16	0,10	0,09	0,06
K <sub>2</sub> O	0,04	0,06	0,02	0,02	0,02
CO <sub>2</sub>	3,51	0,89	6,42	1,18	1,04
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	7,68	6,61	18,15	22,40	14,70
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	3,23	1,61	5,59	6,87	3,83
Сумма	79,50	87,80	97,12	89,78	86,77

Примечание. Содержание MgO ниже чувствительности метода. Нерастворимый остаток не учтен.

1 — зернистые агрегаты (фракция 0,25—1,0 мм) из охристой массы окисленных фосфатов, с поверхности: осушенный торфяник у с. Науховичи, Гомельская область, Н-3-11а; 2 — то же, Лозово-Приборский торфяник, Гомельская область, ЛП-6-1а; 3 — охра порошокватая с поверхности окисленной фосфатно-железистой минерализации; содержится небольшая примесь сидерита, фракция менее 0,25 мм; Лозово-Приборский торфяник, Гомельская область, Б-6а; 4 — веретенообразные конкреции, состоящие из чередующихся слоев стекловатых гидроокислов железа и бурых фосфатов; пойма р. Дитвы, Гродненская область, Дит-17-1; 5 — мелкие охристые конкреции из дернового слоя осушенного торфяника; торфяник в пойме р. Черной Натопы, Могилевская область, ЧН-25-3.

( $d=2,51-2,52; 3,33; 2,95; 1,60; 1,47$ ). Последний имел повышенную магнитную восприимчивость и легко извлекался магнитом Сочнева. Образование маггемита, вероятно, связано с определенным прогревом, который иногда вызывается пожаром и выгоранием торфа. Следует отметить, что гипергенный маггемит в ассоциации с магнетитом описан в литературе для верхних горизонтов почв (Oades, 1963; Segelen, 1964), бокситов и латеритов (Гладковский, Шарова, 1953; Shimazani, Isono, 1964), для коры выветривания основных и ультраосновных пород (Литвиненко, Дроздов, 1962).

Охристые конкреции образца ЧН-25-3 (колонка 5, табл. 23) состоят в основном из окристаллизованных и аморфных гидратов окислов железа. Дифрактометрическим методом фиксируются типичные рефлексы гётит-гидрогётита ( $d=4,24; 3,34; 2,68; 2,44; 2,20; 1,71; 1,56$ ).



В образце Б-6а (колонка 3) обнаружены линии гётита ( $d=3,30; 2,46$ ) и сидерита ( $d=2,79; 1,93; 1,74$ ). Образец Дит-17-1 представлен аморфным веществом.

Кривые термического анализа позволяют разделить указанные образцы на две группы: а) маггемитовые и б) фосфатно-гётит-гидрогётитовые (рис. 12).

У первых на кривых ДТА отсутствует или очень слабо выражен первый эндоэффект, связанный с потерей воды.

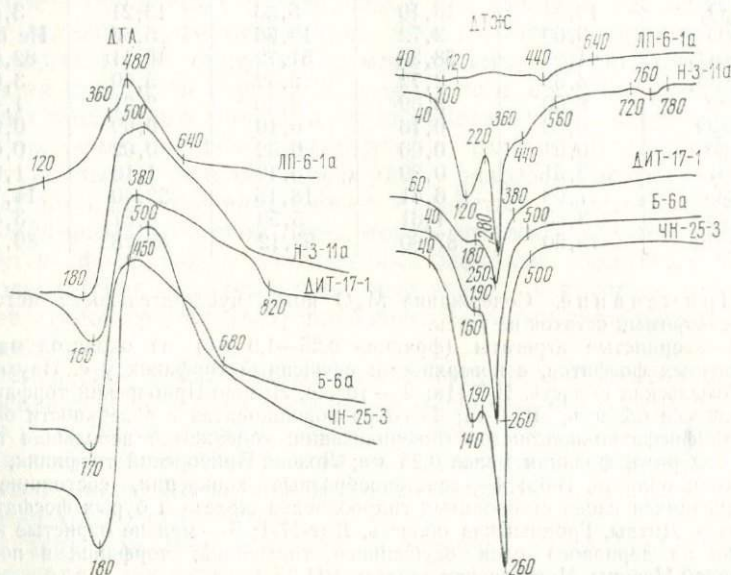
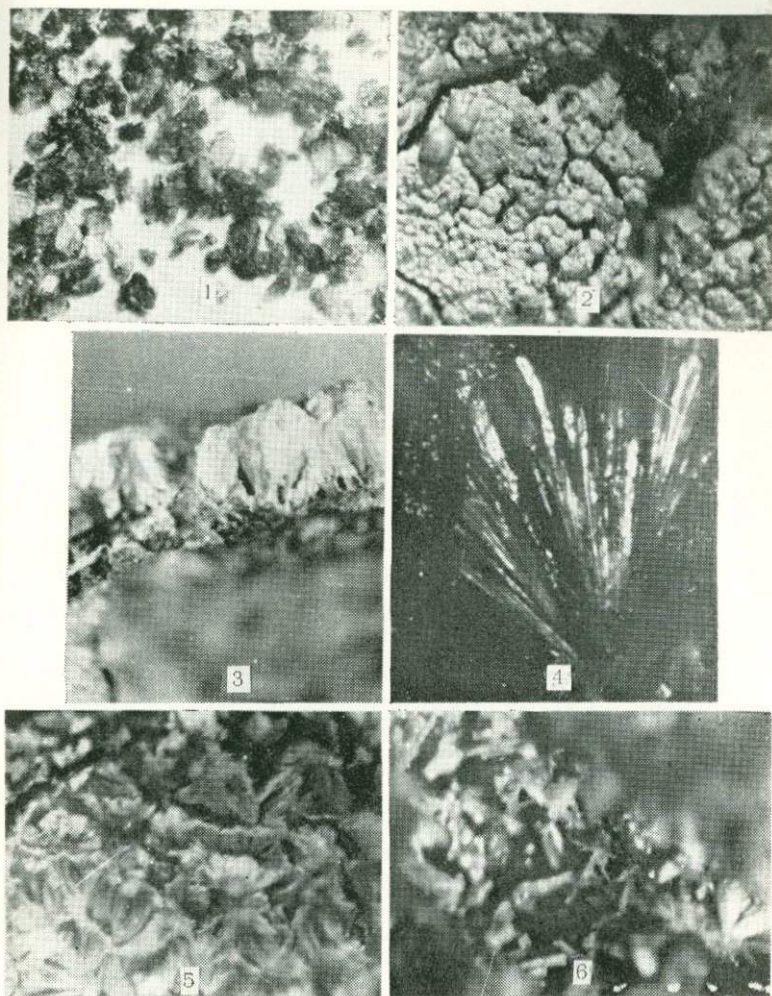


Рис. 12. Кривые нагревания фосфатизированных железистых охр

Это особенно заметно для образца ЛП-6-1а, характеризующего зону выгорания ожелезненного торфа. По существу, минеральная масса здесь представлена безводными окислами железа с небольшой примесью аморфных гидроокислов. Этому не противоречат и данные химического анализа.

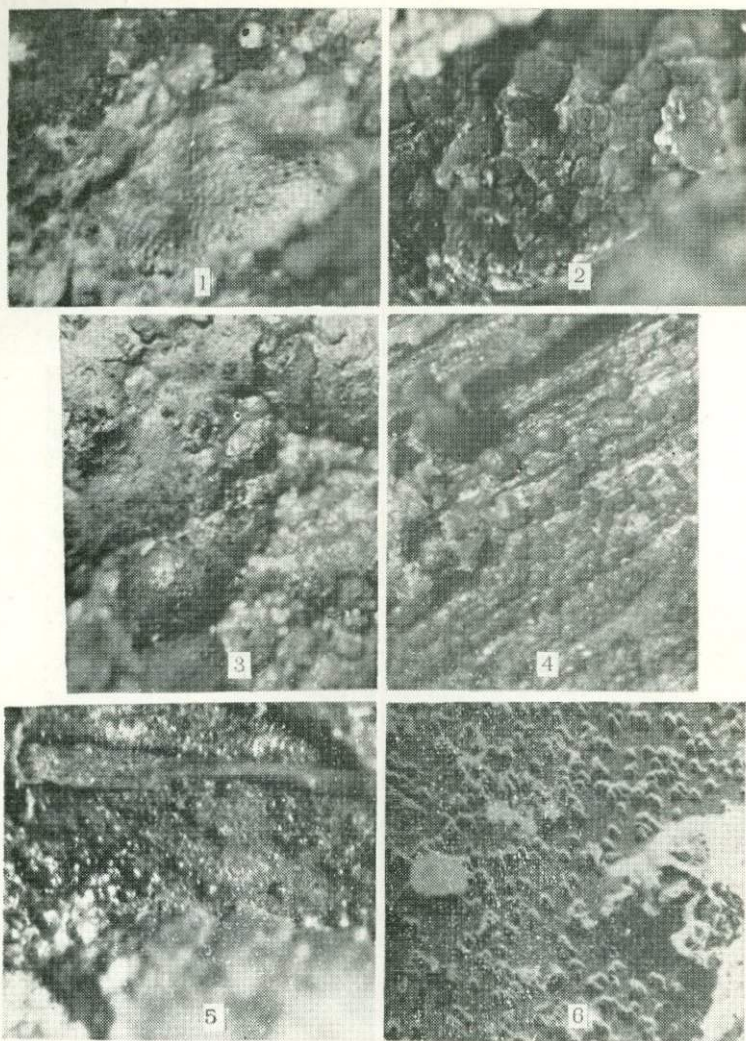
В образце Н-3-11а, который отобран с поверхности, но не связан с пожаром, более значительна роль гидратированных соединений железа, что доказывается небольшим эндоэффектом на кривой ДТА и более ярко раздвоенным эффектом на кривой ДТЖ. Экзоэффект при 360—460° наряду со структурными преобразованиями, вероятно, отражает сгорание небольшой примеси органического вещества.

Во второй группе образцов кривые ДТА и ДТЖ близки к кривым гётит-гидрогётитовых ассоциаций. Некоторая темпе-



- Рис. 1. Тонкочешуйчатые зерна светло-зеленого  $\gamma$ -керченита,  $\times 20$   
 Рис. 2. Наружные корочки бугристых образований желтых фосфатов железа,  $\times 8$   
 Рис. 3. Корочки желтых фосфатов железа,  $\times 8$   
 Рис. 4. Лучистая структура; розетки желто-оранжевого фосфата,  $\times 40$   
 Рис. 5. Розетки желтых фосфатов, связанные с дегидратацией почковидных агрегатов,  $\times 15$   
 Рис. 6. Пластинчатые и игольчатые псевдокристаллические сростки желтых фосфатов,  $\times 20$





- Рис. 1. Желтый фосфат железа, полностью заместивший растительный остаток в торфе; видны реликты клеточной структуры,  $\times 20$
- Рис. 2. Сплошная корочка оранжевых фосфатов, образовавшаяся в углублении от растительного остатка в торфе,  $\times 8$
- Рис. 3. Натечно-бугристые и сфероидальные агрегаты оранжевых фосфатов,  $\times 8$
- Рис. 4. Буро-оранжевые фосфаты железа в виде полужидких коллоидных капель на внутренней поверхности древесного остатка в торфе,  $\times 20$
- Рис. 5. Мелкие каплеобразные выделения коллоидных вишнево-красных фосфатов железа,  $\times 15$
- Рис. 6. Электронная микрофотография платинированной реплики единичного кристалла кальцита, покрытого кристаллами гидроксилapatита (по Stumm, Morgan, 1970).

ратурная растянутость экзоэффекта у образцов Дит-17-1 и Б-6а отражает примесь фосфатов и сидерита. Эффект при 680—690° не выражен.

Методом количественного спектрального анализа в железистых фосфатах из торфяников Белоруссии обнаружено следующее содержание микроэлементов (в %): Ti—0,002—0,23; Mn—0,03—0,22; Co—сл.—0,0008; Ni—сл.—0,003; Cu—сл.—0,001; V—сл.—0,005; Cr—до 0,001; Sr—сл.—0,01; Ba—сл.—0,23; Zr—до 0,002; Mo—сл.; Zn—0,002—0,03; Pb—до 0,0007.

#### В ГРУНТОВЫХ ВОДАХ



## ФОСФАТНО-КАЛЬЦЕВОЕ РАВНОВЕСИЕ В ГРУНТОВЫХ ВОДАХ

Для стационарных водоносных горизонтов осадочной толщи можно считать близким к истине положение о том, что концентрация компонентов в растворе отражает равновесные условия с минеральными фазами вмещающих пород. По существу, единственным значащим минералом фосфора в этих условиях является апатит во всех своих разновидностях. Нахождение его в породах связано или с процессами механической дезинтеграции и перемива продуктов выветривания изверженных пород, или с фосфоритообразованием в морских бассейнах. В обоих случаях концентрация фосфора отражает равновесие с твердой, часто **кристаллической** фазой апатита.

Из наиболее распространенных аналогов апатита в осадочной толще чаще всего встречаются фтор-, карбонат-, гидроксилapatит и соответствующие смешанные разновидности. Несмотря на близость значений свободных энергий образования всех аналогов апатита, наименьшая величина характерна для гидроксилapatита. Следовательно, можно полагать, что гидроксилapatит несколько более растворим по сравнению с карбонат- и фторапатитом. Преобладание гидроксилapatита среди фосфатов кальция установлено для современных фосфатов в донных океанических осадках (Михайлов, 1968).

Другие фосфаты кальция, как об этом свидетельствуют многочисленные экспериментальные данные и физико-химические расчеты (Stumm, Morgan, 1970; Михайлов, 1968 и др.), неустойчивы в природной обстановке и через ряд гидротических реакций переходят в апатит.

С точки зрения мобилизации фосфора грунтовыми водами особое значение имеет равновесие гидроксилapatит — раствор с учетом близких к реальным концентраций ионов кальция, pH среды и основных компонентов карбонатной системы.

Рассмотрим систему  $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$  (табл. 24). Исходные данные следующие (при 25 °C):

ПР  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}) = 10^{-57,5}$  (по Ван-Везеру, 1962),

ПР  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 = 10^{-31,89}$  (по Латимеру, 1954),

ПР  $\text{CaHPO}_4 = 10^{-6,66}$  (по Латимеру, 1954),

$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$ .

Константы ионизации ортофосфорной кислоты:  $K_1 = 10^{-2,14}$ ;  $K_2 = 10^{-7,20}$ ;  $K_3 = 10^{-12,34}$  (по Наумову и др. 1971).

Последние две строки табл. 24 показывают направление реакции и уравнение зависимости между гидратированным фосфатом кальция, водой и гидроксиллапа-

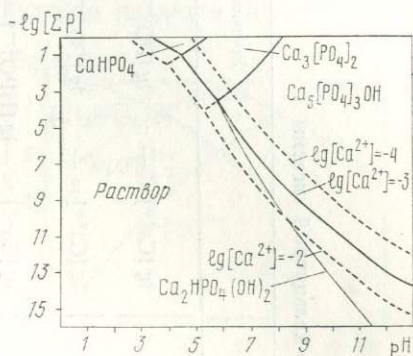


Рис. 13. Диаграмма равновесий фосфатов кальция в координатах  $\lg[\Sigma P] - \text{pH}$  при  $[\text{Ca}^{2+}] = 10^{-2}$ ;  $10^{-3}$  и  $10^{-4}$  моль/л и  $25^\circ\text{C}$

титом. Реальность такого фосфата подвергается сомнению (Михайлов, 1968), хотя, с другой стороны, для него определена величина произведения растворимости (ПР =  $10^{-27,28}$ ) и высказано предположение о его поверхностной природе (Mogeno et al., 1960). Считается, что растворение апатита происходит incongruently, а образующийся гидратированный фосфат в виде пленочного покрытия предохраняет зерна первичного фосфата кальция от растворения.

Приведенные уравнения использованы для построения диаграммы равновесий фосфатов кальция в координатах  $[\Sigma P] - \text{pH}$  при заданной активной концентрации ионов кальция (рис. 13).

Прежде всего следует указать, что под суммой фосфатных компонентов ( $\Sigma P$ ) подразумевается сумма активностей всех форм ортофосфорной кислоты, т. е.  $[\Sigma P] = [\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{PO}_4^{3-}]$ .

Используя приведенные выше константы ионизации, выражение концентрации каждой формы ортофосфорной кислоты в виде суммы фосфатных компонентов представляется следующими соотношениями:

$$[\text{H}_3\text{PO}_4] = \frac{\Sigma P [\text{H}^+]^3}{\alpha}; \quad [\text{H}_2\text{PO}_4^-] = \frac{\Sigma P K_1 [\text{H}^+]^2}{\alpha},$$



## Реакции и уравнения фосфатно-кальциевой системы

Таблица 24

Реакция	Уравнение
$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH} = 5\text{Ca}^{2+} + 3\text{PO}_4^{3-} + \text{OH}^-$	$\lg [\text{Ca}^{2+}] = -\frac{3}{5} \lg [\text{PO}_4^{3-}] - \frac{\text{pH}}{5} - 8,70$
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 = 3\text{Ca}^{2+} + 2\text{PO}_4^{3-}$	$\lg [\text{Ca}^{2+}] = -\frac{2}{3} \lg [\text{PO}_4^{3-}] - 10,63$
$\text{CaHPO}_4 = \text{Ca}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-}$	$\lg [\text{Ca}^{2+}] = -\lg [\text{HPO}_4^{2-}] - 6,66$
$5\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 3\text{H}_2\text{O} = 3\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH} + \text{PO}_4^{3-} + 3\text{H}^+$	$\lg [\text{PO}_4^{3-}] = 3\text{pH} - 28,95$
$3\text{CaHPO}_4 = \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{PO}_4^{3-} + 3\text{H}^+$	$\lg [\text{PO}_4^{3-}] = 3\text{pH} - 25,11$
$\text{Ca}_2\text{HPO}_4(\text{OH})_2 = 2\text{Ca}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-} + 2\text{OH}^-$	$\lg [\text{Ca}^{2+}] = -\frac{1}{2} \lg [\text{HPO}_4^{2-}] - \text{pH} + 0,36$
$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{Ca}_2\text{HPO}_4(\text{OH})_2 + \text{Ca}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-}$	$\lg [\text{PO}_4^{3-}] = 3\text{pH} - 28,9$

$$[\text{HPO}_4^{2-}] = \frac{\Sigma PK_1 K_2 [\text{H}^+]}{\alpha}; \quad [\text{PO}_4^{3-}] = \frac{\Sigma PK_1 K_2 K_3}{\alpha},$$

$$\text{где } \alpha = [\text{H}^+]^3 + K_1 [\text{H}^+]^2 + K_1 K_2 [\text{H}^+] + K_1 K_2 K_3.$$

Из констант ионизации ортофосфорной кислоты следует, что в растворе с рН менее 2,14 преобладающей является недиссоциированная молекулярная формула  $\text{H}_3\text{PO}_4^0$ ; в диапазоне рН 2,14—7,20—ион  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ; при рН 7,20—12,34— $\text{HPO}_4^{2-}$  и лишь в резко щелочной области господствующим является ион  $\text{PO}_4^{3-}$ .

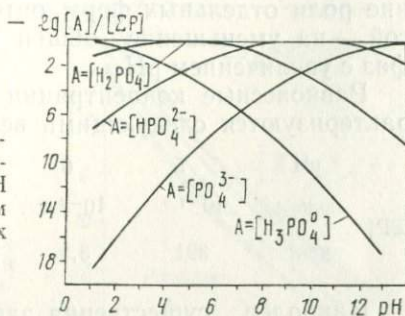


Рис. 14. Относительное участие различных форм ортофосфорной кислоты в растворе в зависимости от рН при 25 °С (рассчитано по данным «Справочника термодинамических величин». Наумов и др., 1971)

В то же время каждая из форм, хотя и в различном количественном соотношении, присутствует во всем диапазоне рН (рис. 14).

Необходимость расчета минеральных равновесий фосфатов на сумму фосфатных компонентов вызвана тем фактом, что в аналитической практике приходится иметь дело со всеми формами ортофосфорной кислоты, определяемыми в виде аммонийного фосфатно-молибдатного комплекса. В том же выражении дается реальное содержание фосфора в природных водах.

На диаграмме равновесия фосфатов Са (рис. 13) выделяются четыре поля: гидроксилapatита, трикальцийфосфата, брушита (твердые фазы) и раствора. Сплошными жирными линиями показано состояние системы для  $[\text{Ca}^{2+}] = 10^{-3}$  моль/л (около 40 мг/л). Штриховые линии соответствуют концентрации  $\text{Ca}^{2+} = 10^{-4}$  (4 мг/л) для ультрапресных растворов и  $10^{-2}$  (400 мг/л) для сильножестких вод. Тонкая линия отражает соотношение раствора и гидратированного фосфата кальция —  $\text{Ca}_2\text{HPO}_4(\text{OH})_2$ . При составлении уравнений (табл. 24) в основу расчета были взяты термодинамические величины, которые можно считать оптимальными и которые уже использовались другими исследователями для аналогичных построений (Михайлов, 1967, 1968, 1971).



Как следует из диаграммы (рис. 13), основная устойчивая форма фосфата кальция в природных условиях — гидроксилapatит. Именно этим минералом определяется равновесная концентрация фосфора в растворе. Остальные две формы:  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  и  $\text{CaHPO}_4$ , а также еще более растворимые фосфаты типа  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  оказываются неустойчивыми и, подвергаясь многоступенчатому гидролизу, переходят в минералы апатитовой структуры.

Заметная выпуклость и наклон разграничительных линий минерал — раствор указывают, с одной стороны, на изменение роли отдельных форм ортофосфорной кислоты, а с другой — на уменьшение общей растворимости минеральных фаз с увеличением рН.

Равновесные концентрации фосфатных компонентов характеризуются следующими величинами (для  $[\text{Ca}^{2+}] = 10^{-3}$ ):

рН	5	6	7	8	9
<i>моль/л</i>	$10^{-1.9}$	$10^{-3.9}$	$10^{-6.1}$	$10^{-7.8}$	$10^{-9.2}$
$[\Sigma\text{P}]$ <i>мг/л</i>	391	3,9	0,025	0,0005	0,00002

Наиболее существенна зависимость растворимости фосфатов кальция от концентрации ионов водорода в интервале рН 5—7, где изменение рН на одну единицу вызывает изменение активности фосфатных компонентов в растворе на 2 порядка и более.

В щелочной области разграничительная линия выполаживается, а градиент концентрации фосфора понижается.

Увеличение жесткости вод и связанной с нею концентрации ионов кальция приводит к снижению, а опреснение (разбавление) — наоборот, к повышению содержания растворимого фосфора.

Изменение активности кальция на один порядок (т. е. в 10 раз) вызывает соответствующие изменения по фосфору приблизительно в 50 раз.

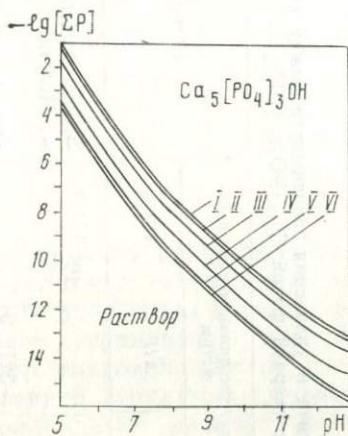
Если принять за реальность инконгруэнтное растворение апатита и образование поверхностных пленок типа  $\text{Ca}_2\text{HPO}_4(\text{OH})_2$  с  $\text{PP} = 10^{-27,28}$ , то равновесная концентрация фосфора будет еще ниже. Особенно заметным это становится по мере возрастания щелочности (тонкая линия на рис. 13).

Неопределенность физико-химических построений зависит от ряда факторов: сложности химического состава раствора, его концентрации, процессов комплексообразования и неточности термодинамических величин для отдельных соединений и реакций. В ряде случаев термодинамически запрещенные для природных условий процессы осуществляют-

ся с помощью живых организмов. В этом отношении термодинамический анализ любой геохимической минеральной системы условен. Но было бы грубой ошибкой совсем отказываться от него. По мере совершенствования наших знаний о свойствах отдельных соединений и свойствах среды минералообразования расчетные данные будут приближаться к истинным значениям. Важность термодинамического метода в геохимии подчеркивалась крупным советским специалистом в этой области Г. Б. Наумовым (1974).

Применительно к фосфатно-кальциевой системе различные физико-химические построения во многом обусловлено несогласованностью термодинамических параметров для гидроксилпатита.

Рис. 15. Диаграмма равновесных с гидроксилпатитом концентраций фосфора в водном растворе в зависимости от рН при  $[Ca^{2+}] = 10^{-3}$  моль/л (по данным разных авторов, табл. 25)



На рис. 15 показаны кривые изменения концентраций фосфора в равновесном водном растворе с гидроксилпатитом в зависимости от рН при постоянной концентрации иона кальция (около 40 мг/л).

При построении диаграммы использовались термодинамические величины по данным различных авторов (табл. 25).

Как можно видеть из таблицы и построенной на ее основе диаграммы, различия в растворимости гидроксилпатита весьма значительны. Произведения растворимости для приведенных случаев различаются почти на 8 порядков:  $PR I = 10^{-55,6}$ ;  $II = 10^{-56,27}$ ;  $III = 10^{-57,5}$ ;  $IV = 10^{-60,1}$ ;  $V = 10^{-62,5}$ ;  $VI = 10^{-62,23}$ . Отношение  $PR (I)$  и  $PR (VI)$  равно  $10^{7,63}$ .

В приведенной на рис. 13 диаграмме равновесий фосфатов Са для гидроксилпатита использовалось уравнение (III). На рис. 15 эта кривая занимает среднее положение, смещаясь в сторону повышенной растворимости минерала. Различия в равновесных концентрациях фосфора для крайних ограничений полосы достигают 2,5 порядка. Для интервала рН 5—9 это показано в табл. 26.



Некоторые термодинамические параметры гидроксилатапта и уравнения зависимости между компонентами в водном растворе при равновесии с твердой фазой  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$

Уравнение	Исходные термодинамические параметры			Литературный источник
	$\Delta G$	$\Delta H$	ПР	
I $\lg [\text{Ca}^{2+}] = -0,6 \lg [\text{PO}_4^{3-}] - 0,2\text{pH} - 8,32$			$10^{-111,2}$	Sillen, martell, 1964 (цитир. по Stumm и Morgan, 1970)
II* $\lg [\text{Ca}^{2+}] = -0,6 \lg [\text{PO}_4^{3-}] - 0,2\text{pH} - 8,45$		-3212,0		Смирнова и др., 1962
III $\lg [\text{Ca}^{2+}] = -0,6 \lg [\text{PO}_4^{3-}] - 0,2\text{pH} - 8,70$			$10^{-115,0}$	Van-Bezer, 1962
IV $\lg [\text{Ca}^{2+}] = -0,6 \lg [\text{PO}_4^{3-}] - 0,2\text{pH} - 9,22$	-3031,6			Наумов и др., 1971
V* $\lg [\text{Ca}^{2+}] = -0,6 \lg [\text{PO}_4^{3-}] - 0,2\text{pH} - 9,70$		-3229		Jellinek, 1944 (цитир. по Карпову и др., 1968)
VI* $\lg [\text{Ca}^{2+}] = -0,6 \lg [\text{PO}_4^{3-}] - 0,2\text{pH} - 9,85$		-3231,0		Gottschal, 1958 (цитир. по Карпову и др., 1968)

\*  $\Delta G$  рассчитано по  $\Delta H$  с использованием  $S^0 = 186,6$  кал/моль·град (Egan et al., 1951). Данные по свободной энергии образования ионов в растворе взяты из работы Гаррелса и Крайста (1968).

## Концентрация фосфора в растворе, равновесном с гидроксилapatитом (крайние значения)

pH	Равновесная концентрация (активность) суммы фосфатных компонентов ( $\Sigma P$ ) при $[Ca^{2+}] = 10^{-8}$ моль/л			
	моль/л		мг/л	
	минимальная	максимальная	минимальная	максимальная
5	$10^{-3.62}$	$10^{-1.07}$	7,4	2635
6	$10^{-5.82}$	$10^{-3.27}$	0,046	16,7
7	$10^{-7.99}$	$10^{-5.44}$	$3 \cdot 10^{-4}$	0,1
8	$10^{-9.72}$	$10^{-7.17}$	$5,9 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-3}$
9	$10^{-11.12}$	$10^{-8.57}$	$2,4 \cdot 10^{-7}$	$8,4 \cdot 10^{-5}$

Попытаемся проанализировать причину столь значительных расхождений. Прежде всего полагаем, что методы получения исходных термодинамических данных во всех случаях не содержат грубых ошибок. Такое ограничение дает нам право рассматривать растворимость гидроксилapatита с точки зрения упорядоченности внутренней структуры минерала.

Очевидно, что аморфные, коллоидные разности всегда богаче запасом внутренней энергии по сравнению с полнокристаллическими и, следовательно, характеризуются более высокой растворимостью. Для аморфных гидроокислов трехвалентного Fe, например, кристаллизация до гётита сопровождается выделением энергии, равной 4,54 ккал/моль, а переход аморфного кремнезема в  $\alpha$ -кварц изменяет свободную энергию соединения на  $-1,53$  ккал/моль (Мельник, 1973). Растворимость гидроокислов железа при этом уменьшается на 3,5 порядка.

В этой связи можно предположить, что максимальная свободная энергия образования гидроксилapatита ( $\Delta G$ ), а следовательно, его самая низкая растворимость относятся к полнокристаллическим разностям, тогда как другие крайние значения характеризуют то же соединение менее упорядоченной структуры. Если принять, что уравнение VI (табл. 25) отражает состояние равновесия с полнокристаллической фазой, то по отношению к ней уравнение I характеризует раствор при одинаковой активности кальция, пересыщенный более чем в 67 раз. Пересыщение в большинстве случаев приводит к переходу ионного раствора в коллоидный.

Очень интересные данные по кинетике образования апатита приводятся в работе Стамма и Моргана (Stumm и



Morgan, 1970). В присутствии кальцита при рН 8,25,  $[Ca^{2+}] = 4,5 \cdot 10^{-4}$ ,  $[HCO_3^-] = 8,9 \cdot 10^{-4}$  и начальной концентрации суммы фосфатных компонентов  $10,27 \cdot 10^{-5}$  моль/л реакция проходит через три стадии (рис. 16): 1) химическая сорбция фосфата с образованием гипергенных сгустков аморфного фосфата кальция; 2) медленное превращение

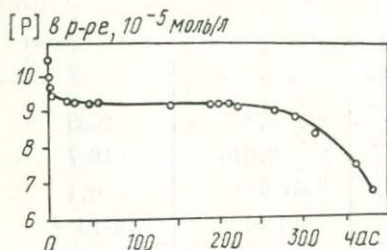


Рис. 16. Уменьшение активной концентрации фосфора в растворе, контактирующем с кальцитом ( $[P] \cdot 10^{-5}$  моль/л)

этих сгустков в кристаллический апатит; 3) рост кристаллов апатита.

Присутствие апатита на поверхности кристаллов кальцита подтверждено методом дифракции электронов и электронно-микроскопическими снимками (табл. IV, рис. 6).

Как следует из приведенных данных, концентрация фосфатных ионов в момент образования коллоидных сгустков на 3—4 порядка выше равновесной (при рН=8,25). Если первые две стадии протекают сравнительно быстро, то переход раствора к равновесному состоянию с кристаллическим апатитом сильно растянут во времени.

Таким образом, концентрация фосфатных ионов в ассоциации с гидроксилapatитом имеет два важных аспекта. При растворении минерала равновесие определяется в основном кристаллической фазой; при минералообразовании — аморфным веществом. Перенос этот вывод на природную обстановку, можно полагать, что мобилизация фосфора на путях циркуляции подземных вод будет сопровождаться низкими концентрациями фосфора в растворе и, наоборот, новообразование — высокими ее значениями при одинаковом рН. Перепады в концентрации водородных ионов (кислотно-щелочные барьеры по А. И. Перельману) вносят дополнительные осложнения.

В осадочной толще Белоруссии залежи фосфоритов ассоциируют главным образом с мергельно-меловыми породами сеноманского яруса верхнего мела. Наиболее близко от поверхности они залегают в восточных районах республики, прослеживаясь далее в Смоленской в Брянской областях (РСФСР). Для тех же районов, как это было показано вы-

ше, характерны многочисленные фосфатно-железистые накопления в современных болотных отложениях. Можно отметить лишь некоторое смещение последних в южном направлении, т. е. в направлении переноса обломочного материала под влиянием экзарационной и эрозионной деятельности плейстоценовых ледников и водно-ледниковых потоков.

Пространственная близость фосфатно-кальциевой минерализации (в коренном и нарушенном залегании) с болотными вивианитами наводит на мысль об их генетической связи. Еще в 1937—1939 гг. на это обратил внимание А. Н. Орлов. Позже Г. И. Бушинский (1946) связывал образование вивианитов с подтоком грунтовых вод, обогащенных фосфором в результате перемива фосфоритоносных пород и растворения рассеянных фосфоритов. К сожалению, генетические выводы были сделаны не на основе определения конкретных содержаний фосфора в водах, а в большей мере умозрительно, опираясь главным образом на морфологию и условия залегания торфовивианитов.

Как было уже показано, существует определенное противоречие между наличием железистых фосфатов в торфах и сравнительно низким содержанием фосфора в грунтовых водах, выходящих в непосредственном окружении торфяников. В этом случае правомочна вторая гипотеза, связывающая поступление фосфора на поверхность пойменного или притеррасного торфяника вместе с илистыми взвешями, которые в результате жизнедеятельности болотных растений разрушаются, а фосфор перераспределяется в соответствии с динамикой водной массы.

В связи с указанной неопределенностью возникает необходимость более подробно рассмотреть поведение фосфора в фосфатно-карбонатной системе.

Равновесие гидроксилпатита с кальцитом можно представить исходя из соответствующих значений произведений растворимости:

$$[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = 10^{-8,33} \quad (\text{по Латимеру, 1954}), \quad (1)$$

$$[\text{Ca}^{2+}]^3[\text{PO}_4^{3-}]^2[\text{OH}^-] = 10^{-57,5} \quad (\text{по Ван-Везеру, 1962}). \quad (2)$$

Общим компонентом в обоих уравнениях является кальций. Выражаем его в (1) через  $[\text{CO}_3^{2-}]$  и подставляем в (2). После некоторых преобразований, в том числе замены  $[\text{OH}^-]$  через  $10^{-14}/\text{H}^+$ , получаем

$$3\lg[\text{PO}_4^{3-}] = 5\lg[\text{CO}_3^{2-}] - \text{pH} - 1,85. \quad (3)$$

Соотношение между фосфором и карбонатом целесообразно рассматривать как соотношение между суммой



фосфатных ( $[\Sigma P] = [H_3PO_4^0] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}]$ ) и суммой карбонатных компонентов ( $[\Sigma CO_2] = [H_2CO_3^0] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]$ ). Относительная роль каждого иона в зависимости от рН показана соответственно на рис. 14 и 17.

Уравнение (3) выразит зависимость активной концентрации ионов фосфора от концентрации карбонатных ионов и ионов водорода в обстановке, когда существуют твердые

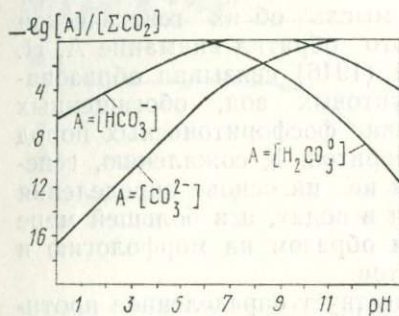


Рис. 17. Относительное участие различных форм угольной кислоты в растворе в зависимости от рН при 25 °С (рассчитано по данным «Справочника термодинамических величин». Наумов и др., 1971)

фазы гидроксилapatита и кальцита при любых, равновесных с минералами концентрациях кальция. Графически эта зависимость может быть изображена на плоскости, если принять какой-нибудь компонент постоянным (рис. 18).

На рис. 18 показаны кривые изменения концентрации фосфатных компонентов для шести заданных величин суммы карбонатов в зависимости от рН. Следует отметить, что в кислой области (рН 5) границы не имеют особого смысла,

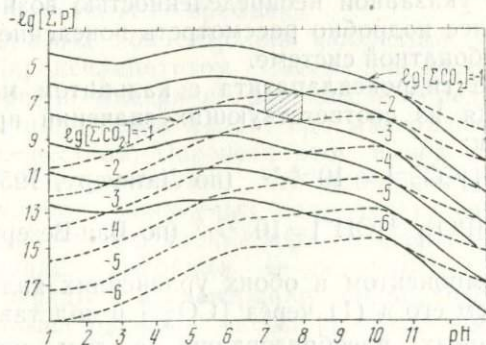


Рис. 18. Зависимость суммы ионов ортофосфорной кислоты от рН при фиксированной сумме ионов угольной кислоты  $[\Sigma CO_2]$  в условиях равновесия кальцита с гидроксилapatитом. Выше каждой линии — поле гидроксилapatита; ниже — кальцита. Сплошные линии отражают равновесие с использованием  $PR Ca_5(PO_4)_3OH$  — по Ван-Везеру (1962) и  $PR CaCO_3$  — по Латимеру (1954); штриховые — с использованием данных Наумова и др. (1971)

поскольку для сохранения твердых фаз от растворения требуется невероятно высокое содержание кальция. Для природных условий рабочими могут служить отрезки кривых в интервале рН от 6 до 10 (практически еще более узкие).

Для кальцит-гидроксилапатитовой системы при заданной сумме карбонатных компонентов в принятых координатах граница между кальцитом и гидроксилапатитом выражается в виде сложной кривой, форма которой обусловлена совокупным влиянием констант ионизации ортофосфорной и угольной кислот. Начиная от рН 6 и выше, равновесная концентрация фосфора по мере усиления щелочности раствора падает. Однако это снижение не столь значительно, как в случае равновесия гидроксилапатита с чистой водой (см. рис. 13), хотя абсолютная концентрация фосфатных компонентов намного ниже.

Само собой разумеется, что в рассматриваемой системе изменение одного какого-нибудь параметра вызывает соответствующие изменения двух других. Например, подкисление раствора и снижение рН с 8 до 7 неизбежно будет вызывать дополнительное растворение кальцита и увеличение суммы карбонатных компонентов. Именно в указанном пределе рН и  $[\Sigma\text{CO}_2]$  располагаются воды, которые характеризуют водоносные горизонты мергельно-меловой толщи Белоруссии, содержащей фосфаты. На рис. 18 эта область заштрихована. Трудно себе представить, чтобы активная реакция таких вод могла смещаться в сторону большего подкисления, поскольку карбонат кальция в любом случае будет выполнять роль буфера, поддерживающего щелочные условия среды.

Из рассмотрения рис. 18 следует, что в карбонатно-фосфатной ассоциации концентрация фосфора, равновесного с обоими минералами, не поднимается выше десятков и первых сотен микрограммов в литре раствора. Общая картина не меняется при выражении карбонатных компонентов через парциальное давление  $\text{CO}_2$  (рис. 19). Заштрихованный на этом рисунке участок отражает возможные колебания активной концентрации суммы фосфатов в диапазоне реальных концентраций гидрокарбонатного иона в водах фосфоритоносной мергельно-меловой толщи. Заменяя сумму карбонатов через  $[\text{HCO}_3^-]$ , мы не вносим существенной ошибки, ибо в интервале рН 6,4—10,3 этот ион угольной кислоты преобладает (рис. 17).

Формально можно было бы рассмотреть для данной системы концентрацию фосфора в растворе при более высоких парциальных давлениях  $\text{CO}_2$ , как это было сделано А. С. Михайловым (1971). Опираясь только на  $P_{\text{CO}_2}$ , следует ожи-



дать, что в углекислой атмосфере ( $P_{CO_2} = 1$ ) концентрация фосфора при нейтральной реакции среды (pH 7) повысится до  $10^{-4,14}$  моль (2,2 мг/л), а при pH 8 достигнет почти 100 мг/л (99,2 мг/л). Однако для таких условий равновесная  $[HCO_3^-]$  должна составлять 7930—79300 мг/л, что делает подобные построения и выводы применимыми лишь для содовых озер. В реальной обстановке повышение парциально-го давления  $CO_2$  всегда связано с подкислением раствора и

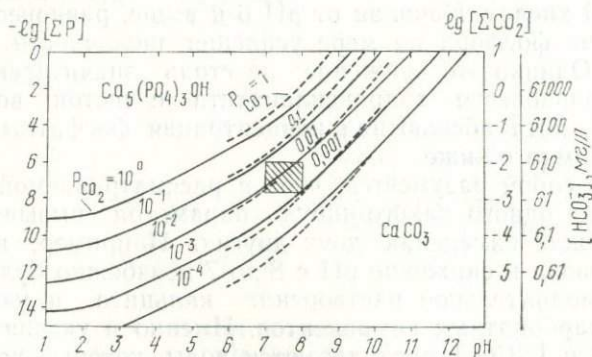


Рис. 19. Диаграмма равновесных концентраций  $[\Sigma P]$  в зависимости от pH при заданном парциальном давлении  $CO_2$  в системе гидроксилapatит-кальцит (сплошные линии). На диаграмме показаны также значения суммы карбонатных компонентов и  $HCO_3^-$ , равновесные с заданной величиной  $P_{CO_2}$  (штриховые линии)

соответствующим понижением содержания ионов угольной кислоты. Для рассматриваемого случая это будет приводить к растворению кальцита, образованию апатита и резкому снижению содержания фосфора в растворе.

Таким образом, растворение гидроксилapatита в чистой воде или его ассоциация с карбонатом кальция обуславливает (при равновесии) концентрации фосфора в нейтральном растворе, не превышающие десятков (в лучшем случае сотен) микрограммов в литре. Такого порядка величины фиксируются для большинства грунтовых вод, в том числе и на участках, прилегающих к болотным массивам со значительным накоплением фосфора в виде вивианита и его окисленных производных.

Возможность более высоких концентраций фосфора в водах осуществляется в иных условиях и часто бывает связана с биологической активностью растительных ассоциаций, влиянием человека и бытовых загрязнений. Выяснение генезиса болотной фосфатно-железистой минерализации

следует, по-видимому, строить не на подтоке гипотетических, богатых фосфором грунтовых вод, а на реальных гидрохимических материалах.

Изложенный материал освещает главным образом условия мобилизации фосфора на водосборе. Далее будут рассмотрены процессы фосфатного минералообразования с учетом особенностей болотной среды.

### **ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ФОСФАТНО-ЖЕЛЕЗИСТОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ СОВРЕМЕННЫХ ТОРФЯНИКОВ**

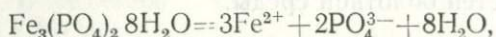
В литературе для одних и тех же химических веществ можно встретить существенно различные значения свободной энергии образования, энтальпии и реже — энтропии. Причиной, по-видимому, с одной стороны, является неоднородность состава и строения соединений (побочные примеси, различная кристалличность), а с другой, и самое главное — погрешности методического характера. В этой связи таблицы термодинамических величин периодически пересматриваются с учетом новейших данных.

Из последних работ обращают на себя внимание «Термодинамические константы для анализа условий образования железных руд» Ю. П. Мельника (1972). Это, пожалуй, первая попытка представить исходные термодинамические величины с точки зрения их внутреннего согласования и широкого использования для рассмотрения природных минеральных систем. Весьма ценно то, что Ю. П. Мельник характеризует наряду с кристаллическими фазами и их аморфные предшественники, обладающие большим запасом внутренней энергии, а поэтому и более растворимые. В его расчетах используются несколько иные значения теплот образования железистых минералов, полученные главным образом за счет уточнения исходных термодинамических величин (прежде всего  $\Delta G_{\text{Fe}^{2+}}$ ) и их взаимного согласования.

Большие трудности возникают при рассмотрении фосфатов железа. Какне-либо термодинамические данные для вивинанита в широкоизвестных справочниках отсутствуют, поэтому вивинанит долгое время оставался вне теоретического рассмотрения в рамках сопутствующих ему природных минеральных систем. Лишь после появления публикации Нриагу (Nriagu, 1972), в которой, по существу, впервые была дана достоверная оценка растворимости минерала и величины ПР, стало возможным построение диаграммы устойчивости, включая твердую фазу вивинанита.



С учетом образования фосфатно-железистых комплексов произведение растворимости вивианита, полученного при нагревании смеси  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  и  $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  до  $70^\circ\text{C}$ , оценивается величиной  $\text{ПР} = 10^{-36,0 \pm 0,1}$ . Если представить это в виде уравнения  $\text{ПР} = [\text{Fe}^{2+}]^3 [\text{PO}_4^{3-}]^2 = 10^{-36,0}$ , то легко можно вычислить теплоту образования вивианита из простых веществ:



$$\Delta G \text{ реакции} = 3\Delta G_{\text{Fe}^{2+}} + 2\Delta G_{\text{PO}_4^{3-}} + 8\Delta G_{\text{H}_2\text{O}} - \Delta G_{\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}}.$$

Подставляя соответствующие значения  $\Delta G$ , получаем  $\Delta G$  реакции  $= -1008,34 - \Delta G_{\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}}$ . Используя величину  $\text{ПР} = 10^{-36,0}$ , рассчитываем  $\Delta G$  реакции:

$$\Delta G \text{ реакции} = -\lg K \cdot 2,303TR = +36,0 \cdot 1,364 = +49,10 \text{ ккал/моль}$$

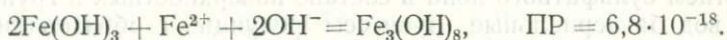
Следовательно,  $\Delta G_{\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}} = -\Delta G \text{ реакции} - 1008,34 = -49,10 - 1008,34 = -1057,44 \text{ ккал/моль}$ .

В естественно обводненных низинных торфяниках вивианит распространен широко, но в значительных концентрациях встречается сравнительно редко. Внешне, как уже отмечалось, свежий вивианит образует белые пластичные маслоподобные включения между частицами торфа или заполняет полое пространство внутри растительных остатков, сохранивших первоначальную форму.

Структурные особенности такого вивианита, по существу, не исследованы. Рентгенометрические и рентгеноструктурные данные относятся к минералу, подвергнутому в той или иной мере «старению» и раскristализации. По аналогии с сидеритом, окислами, гидроокислами и сульфидами железа можно полагать, что в виде свежего осадка вивианит не обладает той упорядоченностью внутреннего строения, которую приобретает со временем. Если это так (а такое предположение весьма вероятно), то  $\Delta G$  его тонкодисперсной формы будет ниже  $\Delta G$  модификации, обладающей кристалличностью.

Точных данных о значениях  $\Delta G$  аморфного вивианита в литературе не имеется. Приблизительная оценка может быть дана по аналогии со штрэнгитом. Изменение свободной энергии образования кристаллического и аморфного штрэнгита ( $\Delta G$ ) выражается величиной  $-6,16 \text{ ккал/моль}$  (Egan et al., 1961, в пересчете Г. Б. Наумова и др., 1971). Соответственно удельная поверхность осадка характеризуется 0,79 и  $60 \text{ м}^2/\text{г}$  (Egan et al., 1961). Такого же порядка различия в  $\Delta G$  можно полагать и для вивианита. В этом случае свободная энергия образования его аморфной разности получается  $-1051,24 \text{ ккал/моль}$ . К указанному значению близка величина

на  $\Delta G$ , рассчитанная из  $PR = 1,3 \cdot 10^{-30}$  (Singer, 1970, цитируется по Nriagu, 1972). Судя по описанию, минеральная масса в опыте была представлена аморфным голубовато-белым осадком. Если пренебречь некоторой окисленностью (голубой оттенок) и принять, что  $PR = 1,3 \cdot 10^{-30}$  относится к реакции  $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O = 3Fe^{2+} + 2PO_4^{3-} + 8H_2O$ , то рассчитанное значение  $\Delta G$  (с использованием согласованных констант) будет равно  $-1049,11$  ккал/моль. Округленно можно принять  $-1049$  ккал/моль, сознавая при этом, что возможные колебания достигают нескольких целых единиц. Для остальных аморфных и кристаллических минеральных фаз, используемых в данной работе, исходные термодинамические величины (главным образом свободная энергия образования) взяты из работы Ю. П. Мельника (1972). Исключение сделано лишь для гидрата окиси — закиси железа, названного ферроферригидратом,  $\Delta G$  для которого рассчитана по величине произведения растворимости исходя из реакции (Arden, 1950):



В природной минеральной ассоциации торфяников, подвергшейся некоторому окислению, это соединение весьма близко по физическим свойствам и химическому составу к оливково-зеленой пастообразной массе, находящейся в парагенезисе с гидрогетитом и сидеритом с примесью вивинита (Ковалев, Генералова, 1969). Из такого рода смеси были выделены сильно магнитные зерна (в том числе псевдоморфозы по растительным остаткам), отвечающие по составу магнетиту (Лукашев, Ковалев и др., 1971). Ферроферригидрат может рассматриваться как коллоидный предшественник магнетита в случае старения и раскristализации в обстановке затрудненного контакта с активными окислителями (прежде всего кислородом воздуха и поровых вод). При быстром окислении образуется гидрогетит как конечная фаза, проходящая через метастабильное состояние, точный химический и минералогический состав которого неизвестен. Наряду с гематитом и маггемитом здесь возможна переходная фаза лепидокрокита.

Помимо Ардена (Arden, 1950), аналогичные соединения были получены в опытах Фейткнехта (Feitknecht, 1959, цитируется по Мельнику, 1972) и О. Н. Лаптевой (1958). В более щелочной области ( $pH > 7,0$ ) осадок менял свою окраску до черной, становился существенно магнитным. Рентгеновскими методами идентифицировался магнетит. Поскольку столь глубокое преобразование с массовым накоплением магнетита в минеральной ассоциации торфяника не имеет места, в основу термодинамического анализа положены данные Ардена.

Рассмотрение термодинамических равновесий в минераль-



ных системах торфяно-болотных отложений проводится в нескольких аспектах. Во-первых, принимается, что в начальные моменты образования все твердые фазы характеризуются аморфным строением. Наиболее очевидно это положение для гидроокислов железа. В определенной мере можно говорить о ферроферригидрате как коллоидном предшественнике магнетита. Среди болотных сидеритов аморфные разновидности были описаны еще Ван-Беммеленом (Van Bemmelien, 1960). Неупорядоченность внутренней структуры признается для свежесформированных сульфидов железа (Мельник, 1972). Есть основания предполагать такой же характер строения и у белых пластичных включений вивианита в торфе.

Во-вторых, делается подразделение по отсутствию или участию в реакциях сульфидных компонентов. Первый вариант наиболее близок к условиям, которые характерны для внутриконтинентальных пресноводных болот вообще и для болот Белоруссии в частности. В связи с резко подчиненным участием сульфатного иона в составе поверхностных и грунтовых вод бактериальные процессы редуции с образованием сероводорода в белорусских торфяниках почти не проявлены. То небольшое количество  $H_2S$ , которое образуется при этом, быстро связывается присутствующим в болотных водах железом и не оказывает никакого существенного влияния на более типичные минеральные равновесия. Наоборот, при наличии постоянного подтока сульфатных вод и сульфатредукции, возникающей в анаэробной среде, обогащенной органическим веществом, сульфиды железа становятся главными минеральными компонентами. Все это дает возможность проводить на основе статистического учета минерализации угленосных толщ детальный фашиальный анализ с выделением последовательных переходов от солоноватоводных морских лагун и побережий к фашиям пресноводных континентальных болот.

В-третьих, минеральные парагенезисы характеризуются в зависимости от окислительно-восстановительных свойств среды. Выделяются ассоциации, связанные с восстановительной обстановкой, когда минеральные фазы включают соединения только закисного железа, и ассоциации, в которых присутствуют также минералы, содержащие железо более высокой степени окисленности.

На начальных стадиях окисления большинство твердых фаз все еще сохраняет недоупорядоченность кристаллической структуры, хотя наряду с субколлоидной пластичной массой одновременно существуют уплотненные зерна и зернистые агрегаты, дающие при исследованиях рентгеновским методом ряд характерных отражений. По мере консолидации системы процесс раскристаллизации охватывает все минералы. В то же время длительное нахождение торфяника в обезвоженном со-

Величины свободной энергии образования ионов и соединений,  
использованные в расчетах равновесий железа

Минерал	Формула	$\Delta G$ , ккал/моль	Литературный источник
Магнетит (К)	$Fe_3O_4$	-241,59	Мельник, 1972
Гидрат закиси—окиси же- леза свежесоажденный	$Fe_3(OH)_8$	-460,7	по Arden, 1950, исхо- дя из ПР $Fe_3(OH)_8 =$ $= 6,8 \cdot 10^{-18}$
Гематит (К)	$Fe_2O_3$	-176,77	Мельник, 1972
Кристаллический гидро- гетит (К)	$(\alpha-FeOOH)_n$	-116,24 (в пересчете на FeOOH)	»
Аморфная активная гид- роокись $Fe^{3+}$	$Fe(OH)_3-II$	-170,24	»
Амакнит (К)	$Fe(OH)_2$	-117,34	»
Свежесоажденная аморф- ная гидроокись	$Fe(OH)_2$	-115,84	»
Сидерит (К)	$FeCO_3$	-162,40	»
Сидерит аморфный	$FeCO_3$	-158,9	»
Моносльфид $Fe^{2+}$ , све- жесоажденный	$FeS$	-21,3	»
Пирит (К)	$FeS_2$	-38,30	»
Вивианит (К)	$Fe_3(PO_4)_2 \cdot$ $\cdot 8H_2O$	-1057,4	по Nriagu, 1972, исхо- дя из ПР $Fe_3(PO_4)_2 \cdot$ $\cdot 8H_2O = 10^{-36}$
Вивианит аморфный	$Fe_3(PO_4)_2 \cdot$ $\cdot 8H_2O$	-1049	Рассчитано авторами
Штрэнгит (К)	$FePO_4 \cdot 2H_2O$	-396,16	Наумов и др., 1971
Штрэнгит аморфный	$FePO_4 \cdot 2H_2O$	-390,0	»
Вода (Ж)	$H_2O$	-56,69	Мельник, 1972
Ион гидроксидла	$OH^-$	-37,6	»
Ион закиси железа	$Fe^{2+}$	-21,54	»
Ион гидрокарбоната	$HCO_3^-$	-140,3	»
Ион карбоната	$CO_3^{2-}$	-126,2	»
Фосфат-ион	$PO_4^{3-}$	-245,1	Гаррелс и Крайст, 1968

Примечание. К — кристаллическое состояние минерала.



Реакции и уравнения, использованные при построении диаграмм равновесий железистых минералов, характерных для современных торфяников

Реакция	Состояние минеральной фазы	Определяющая константа	Уравнение
$Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O = 3Fe^{2+} + 2PO_4^{3-} + 8H_2O$	A	$lgK = -29,81$	$lg [PO_4^{3-}] = -\frac{3}{2} lg [Fe^{2+}] - 14,9$
	K	$lgK = -36,0$	$lg [PO_4^{3-}] = -\frac{3}{2} lg [Fe^{2+}] - 18,0$
$FeCO_3 = Fe^{2+} + CO_3^{2-}$	A	$lgK = -8,20$	$pH = 2,13 - lg [Fe^{2+}] - lg [HCO_3^-]$
	K	$lgK = -10,7$	$pH = -0,37 - lg [Fe^{2+}] - lg [HCO_3^-]$
$Fe(OH)_2 = Fe^{2+} + 2OH^-$	A	$lgK = -14,0$	$pH = 7 - \frac{1}{2} lg [Fe^{2+}]$
	K	$lgK = -15,1$	$pH = 6,45 - \frac{1}{2} lg [Fe^{2+}]$
$Fe^{2+} + 2H_2O + 2Fe(OH)_3 = Fe_3(OH)_8 + 2H^+$	A	$lgK = -10,79$	$pH = 5,4 - \frac{1}{2} lg [Fe^{2+}]$
$Fe^{2+} + PO_4^{3-} + 2H_2O = FePO_4 \cdot 2H_2O + e$	A	$E^0 = -0,432$	$Eh = -0,432 - 0,059 lg [Fe^{2+}] - 0,059 lg [PO_4^{3-}]$
	K	$E^0 = -0,699$	$Eh = -0,699 - 0,059 lg [Fe^{2+}] - 0,059 lg [PO_4^{3-}]$
$Fe^{2+} + 3H_2O = Fe(OH)_3 + 3H^+ + e$	A	$E^0 = 0,928$	$Eh = 0,928 - 0,177 pH - 0,059 lg [Fe^{2+}]$
$Fe^{2+} + 2H_2O = FeOOH + 3H^+ + e$	K	$E^0 = 0,811$	$Eh = 0,811 - 0,177 pH - 0,059 lg [Fe^{2+}]$
$FeS + H_2O = Fe^{2+} + HS^- + OH^-$	A	$lgK = -15,93$	$pH = -lg [Fe^{2+}] - lg [HS^-] - 1,93$
$FeS_2 + 2H_2O = Fe^{2+} + HS^- + 2OH^-$	K	$lgK = -44,5$	$pH = -\frac{1}{2} lg [Fe^{2+}] - lg [HS^-] - 8,25$

$Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O + 3HCO_3^- =$ $= 3FeCO_3 + 2PO_4^{3-} + 3H^+ + 8H_2O$	A	$lgK = -36,28$	$lg [PO_4^{3-}] = \frac{3}{2} pH + \frac{3}{2} lg [HCO_3^-] - 18,15$
	K	$lgK = -34,75$	$lg PO_4^{3-} = \frac{3}{2} pH + \frac{3}{2} lg [HCO_3^-] - 17,35$
$Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O = 3Fe(OH)_2 + 2PO_4^{3-} + 6H^+ + 2H_2O$	A	$lgK = -71,8$	$lg [PO_4^{3-}] = 3pH - 35,9$
	K	$lgK = -74,63$	$lg [PO_4^{3-}] = 3pH - 37,31$
$Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O = Fe_3(OH)_8 + 2PO_4^{3-} + 8H^+ + 2e$	A	$E^0 = 2,127$	$Eh = 2,127 + 0,059 lg [PO_4^{3-}] - 0,236 pH$
	K	$E^0 = 2,309$	$Eh = 2,309 + 0,059 lg [PO_4^{3-}] - 0,236 pH$
$Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O + PO_4^{3-} = 3FePO_4 \cdot 2H_2O + 2H_2O + 3e$	A	$E^0 = 0,155$	$Eh = 0,155 - 0,02 lg [PO_4^{3-}]$
$Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O + H_2O = 3Fe(OH)_3 + 2PO_4^{3-} +$ $+ 9H^+ + 3e$	A	$E^0 = 1,514$	$Eh = 1,514 + 0,039 lg [PO_4^{3-}] - 0,177 pH$
$Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O = 3FeOOH + 2PO_4^{3-} + 2H_2O + 9H^+ + 3e$	K	$E^0 = 1,520$	$Eh = 1,520 + 0,039 lg [PO_4^{3-}] - 0,177 pH$
$Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O + 3HS^- = 3FeS + 2PO_4^{3-} + 3H^+ + 8H_2O$	A	$lgK = -24,0$	$lg [PO_4^{3-}] = \frac{3}{2} pH + \frac{3}{2} lg [HS^-] - 12,0$
$3FeS_2 + 2PO_4^{3-} + 6H^+ + 8H_2O = Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O + 6HS^-$	K	$lgK = -13,56$	$lg [PO_4^{3-}] = 3pH + 3 lg [HS^-] + 6,78$
$FeCO_3 + HS^- = FeS + HCO_3^-$	A	$lgK = 4,1$	$lg [HS^-] = lg [HCO_3^-] - 4,1$

Реакция	Состояние минеральной фазы	Определяющая константа	Уравнение
$\text{FeS}_2 + \text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} = \text{FeCO}_3 + 2\text{HS}^- + \text{OH}^-$	К	$\lg K = -30,1$	$\text{pH} = \lg [\text{HCO}_3^-] - 2 \lg [\text{HS}^-] - 16,1$
$\text{FeS} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{HS}^- + \text{H}^+$	А	$\lg K = -15,92$	$\lg [\text{HS}^-] = \text{pH} - 15,92$
$\text{FeCO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	А	$\lg K = -22,2$	$\text{pH} = \lg [\text{HCO}_3^-] + 11,87$
$\text{FeS}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{HS}^-$	К	$\lg K = -23,64$	$\text{pH} = \lg [\text{HCO}_3^-] + 13,31$
$\text{Fe}_3(\text{OH})_8 + \text{H}_2\text{O} = 3\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{H}^+ + \text{e}$	К	$\lg K = -29,4$	$\lg [\text{HS}^-] = -14,7$
$3\text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_3(\text{OH})_8 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}$	А	$E^0 = 0,289$	$\text{Eh} = 0,289 - 0,059 \text{ pH}$
$\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-}$	А	$E^0 = 0,005$	$\text{Eh} = 0,005 + 0,059 \text{ pH}$
$\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{FeOOH} + \text{PO}_4^{3-} + 3\text{H}^+$	А	$\lg K = -22,99$	$\lg [\text{PO}_4^{3-}] = 3 \text{ pH} - 23,0$
$\text{FeCO}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{CO}_3^{2-} + 3\text{H}^+ + \text{e}$	К	$\lg K = -25,53$	$\lg [\text{PO}_4^{3-}] = 3 \text{ pH} - 25,53$
$\text{FeCO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{FeOOH} + \text{HCO}_3^- + 2\text{H}^+ + \text{e}$	А	$E^0 = 1,412$	$\text{Eh} = 0,803 + 0,059 \lg [\text{HCO}_3^-] - 0,118 \text{ pH}$
$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_3\text{O}_4 + 2\text{PO}_4^{3-} + 4\text{H}_2\text{O} + 8\text{H}^+ + 2\text{e}$	К	$E^0 = 0,835$	$\text{Eh} = 0,835 + 0,059 \lg [\text{HCO}_3^-] - 0,118 \text{ pH}$
$3\text{FeCO}_3 + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_3\text{O}_4 + 3\text{HCO}_3^- + 5\text{H}^+ + 2\text{e}$	К	$E^0 = 2,142$	$\text{Eh} = 2,142 + 0,059 \lg [\text{PO}_4^{3-}] - 0,236 \text{ pH}$
$\text{Fe}_3\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = 3\text{Fe} \cdot \text{OOH} + \text{H}^+ + \text{e}$	К	$E^0 = 1,117$	$\text{Eh} = 1,117 + 0,088 \lg [\text{HCO}_3^-] - 0,147 \text{ pH}$
	К	$E^0 = 0,272$	$\text{Eh} = 0,272 - 0,059 \text{ pH}$

Примечание. А—аморфное вещество; К—кристаллическая фаза.



стоянии усиливает процессы окисления, что в конечном счете приводит ко вторичной аморфизации многих компонентов. В частности, окисление вивианита сопровождается появлением фосфатов окисно-закисного железа с постепенным нарушением структурных связей в решетке минерала, дальнейшим распадом ее и образованием гидратированных фосфатов окисного железа, гидратов окиси железа и гаммы других продуктов неопределенного и пестрого состава, столь характерного для коллоидных соединений.

Термодинамический анализ такого рода системы очень сложен, и сложность эта вытекает из неопределенности твердых фаз, трудности получения для них исходных энергетических параметров и постоянно меняющихся условий среды.

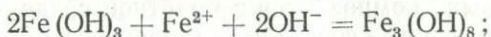
Вот почему даже в составе своего рода «фосфатно-железистой шляпы» на осушенных торфяниках мы встречаем наряду с аморфными гидроокислами железа, гидрогётитами, окисленными железистыми фосфатами налеты и пленки керченита и вивианита, зерна и пластичные массы сидерита, а на некоторой глубине, где сказывается влияние сезонного колебания уровня грунтовых вод, — полужидкие и маслоподобные массы ферроферригидрата оливково-зеленого цвета состава  $m\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot n\text{Fe}(\text{OH})_2$ .

Учесть все фазы и все факторы природной системы при термодинамическом ее анализе невозможно. Такая оговорка необходима, чтобы обратить внимание на определенную условность приводимых диаграмм, которые следует рассматривать лишь как показатели общих тенденций эволюции той или иной системы в рамках заданных параметров, отобранных с учетом реальных минеральных фаз (хотя и с некоторым их упрощением). В этой связи при анализе начальных стадий окисления мы исходим из следующих положений:

1) основная минеральная масса представлена коллоидными и субколлоидными минералами, которым приписывается вполне определенный химический состав;

2) окисленные фосфатно-железистые смеси рассматриваются как парагенезис неопределенного по составу аморфного основного фосфата окисного железа с аморфной гидроокисью ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ —II, по Ю. П. Мельнику, 1972);

3) оливково-зеленая минеральная масса принимается как соединение состава  $2\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot \text{Fe}(\text{OH})_2$ , образование которого, по Ардену (Arden, 1950), соответствует реакции



4) расчеты проводятся на основе системы согласованных констант по Ю. П. Мельнику (1972).

Для стадии более глубокого окисления после консолидации минеральных фаз расчет ведется на основе кристалличе-

ского состояния минералов (за исключением штрэнгита, кристаллических аналогов которого в природных парагенезисах на торфяниках не установлено). Аморфная гидроокись  $Fe^{3+}$  в данном случае заменяется гётитом.

Во всех расчетах, касающихся равновесий железа, применялись величины свободной энергии образования ионов и соединений, приведенные в табл. 27. Реакции и рассчитанные на их основе уравнения показаны в табл. 28.

### **Минеральные равновесия в восстановительной обстановке без $H_2S$**

Рассматриваемый вариант характеризует основную массу пресноводных болот, находящихся в естественно-обводненном состоянии в пределах зоны избыточного увлажнения с преобладанием гидрокарбонатно-кальциевого типа грунтовых и поверхностных вод невысокой минерализации. За пределами торфяника широко развиты процессы оподзоливания почв с выносом щелочных и щелочноземельных элементов в растворенном состоянии, с перераспределением и частичным выносом железа и алюминия преимущественно в виде тонких взвесей.

Фосфор в концентрациях, близких к равновесным с апатитом, мигрирует в растворе, а также сорбируется на поверхности гидроокислов железа и алюминия или образует специфические сложные гуматно-железофосфатные комплексы, переносимые близповерхностным и поверхностным стоком.

В болотной среде преобладают восстановительные (по отношению к железу) условия. Концентрация водородных ионов в поровых водах низинных торфяников несколько ниже, чем в профиле выщелоченной оподзоленной почвы, и находится на уровне 5,5—7,0 рН. В этой обстановке особенно повышается геохимическая активность железа. Переходя в закисную форму, железо приобретает подвижность, свойственную элементам второй группы, сохраняя в то же время свои химические особенности. В болотных водах концентрация железа лишь незначительно уступает концентрации основного компонента — кальция, а поскольку аналогичные соединения кальция в соответствующих условиях на несколько порядков более растворимы, ведущая минералообразующая роль переходит к железу.

Из анионных компонентов в болотной среде, если не считать специфических сочетаний геологической обстановки, преобладают карбонатные ионы (как следствие микробиологического разложения растительного материала) и ионы гидроксидов, связанные равновесной зависимостью с молекулами воды. При наличии источника фосфора в процессах метабо-



лизма и накопления больших масс органического вещества торфа возрастает минералообразующая роль ортофосфорной кислоты. Из-за низкой растворимости фосфатов в целом и фосфатов железа в частности даже небольшое содержание ортофосфорной кислоты может приводить к пересыщению раствора и выпадению твердой фазы.

Таким образом, сама природная обстановка ограничивает количество возможных минералов железа в болотной среде без сероводорода: это карбонаты, гидроксиды и фосфаты железа. В данном случае мы опускаем из рассмотрения твердые растворы, где железо частично замещено кальцием или марганцем, тем более что при нормальных условиях смесимость минеральных фаз резко ограничена. Возможные парагенезисы с родохритом или кальцитом также не имеют существенного значения. В этой связи при анализе минеральных равновесий под карбонатом железа подразумевается чистый сидерит, под гидроксидом — феррогидрит (или амакинит) и под фосфатом — чистый вивианит состава  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ .

На рис. 20 и 21 изображены блок-диаграммы, показывающие области устойчивости упомянутых выше минералов в равновесии с раствором, содержащим  $10^{-2,5}$  моль/л  $\text{HCO}_3^-$  (около 200 мг/л) при трех переменных: сумме фосфатных компонентов ( $\Sigma P$ ), pH и активной концентрации ионов железа. Заранее оговоренные условия (восстановительная обстановка) позволяют анализировать диаграммы без учета Eh, подразумевая, что величина окислительно-восстановительного потенциала достаточно низка, чтобы обеспечить нахождение железа исключительно в закисной форме.

Рассмотрим сначала первый вариант диаграммы, относящийся к такому случаю, когда все твердые фазы находятся в свежобразованном аморфном состоянии (рис. 20).

При низком содержании фосфора в растворе и высоком содержании железа теоретически возможно существование двух минералов — сидерита и феррогидрита (или гидрозакиси железа). Поскольку феррогидрит в такой ассоциации требует резкощелочной обстановки ( $\text{pH} > 9,37$ ), чего в торфяниках не наблюдается, возможность его реального существования отпадает даже независимо от чрезвычайно низкой требуемой величины Eh. В диапазоне характерных для болот значений pH при ничтожном содержании фосфора и отсутствии  $\text{H}_2\text{S}$  единственным возможным минералом железа может быть сидерит. С понижением концентрации железа в растворе до  $10^{-4}$  моль/л при  $\text{pH} < 7$  образование какой-либо минеральной железистой фазы в рассматриваемых условиях исключается. Все компоненты находятся в растворимом состоянии.

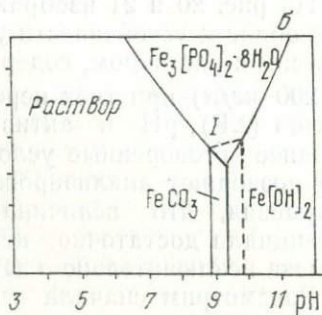
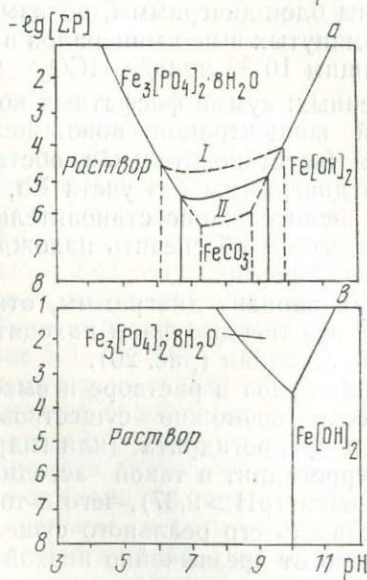
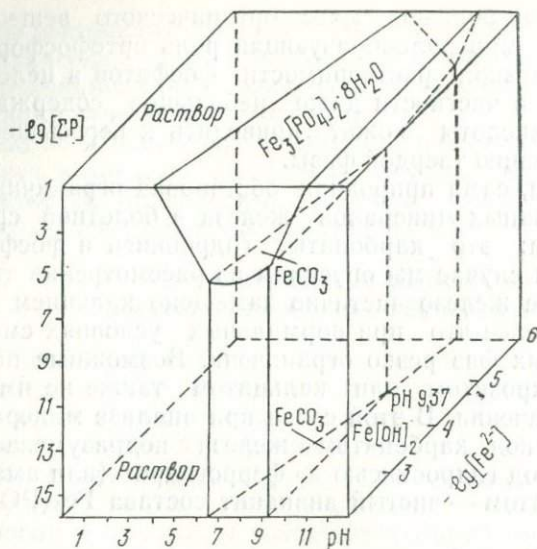


Рис. 20. Диаграмма равновесий в системе  $\text{FeO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$  при  $[\text{HCO}_3^-] = 10^{-2,5}$  моль/л. Твердые фазы аморфные; восстановительная обстановка без  $\text{H}_2\text{S}$ :

*а* — то же (на плоскости):  $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-2}$ ; сплошные линии — для  $[\text{HCO}_3^-] = 10^{-2,5}$  моль/л; *I* — для  $[\text{HCO}_3^-] = 10^{-2}$ ; *II* — для  $[\text{HCO}_3^-] = 10^{-3}$  моль/л; *б* — то же:  $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-4,74}$  (1 мг/л);  $[\text{HCO}_3^-] = 10^{-2,5}$  — сплошные линии; *I* — для  $[\text{HCO}_3^-] = 10^{-2}$ ; *в* — то же:  $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-6}$ ;  $[\text{HCO}_3^-] = 10^{-2,5}$  моль/л



При достижении концентрации фосфора порядка десятков и сотен микрограммов в литре (что весьма реально и является своего рода кларком фосфора в болотных водах) начинается образование вивианита. Вследствие более низкой растворимости по сравнению с сидеритом диапазон его существования гораздо шире, хотя и смещен при микрограммовых концентрациях железа в щелочную область. Совместное нахождение вивианита и сидерита возможно при содержании фосфора  $10^{-5,6}$ — $10^{-4,9}$ ,  $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-2}$  в интервале рН 6,6—9,4 и соответственно около  $10^{-5}$  при рН 8,5—9,3 и концентрации железа  $10^{-4}$  моль/л (около 5 мг/л).

Таким образом, парагенезис аморфных вивианита и сидерита требует более щелочных условий среды, чем это наблюдается в реальной обстановке. В слабокислой области (рН 5,5—6,5) возможно образование только вивианита, если этому благоприятствует соответствующая концентрация фосфора в растворах.

Чтобы приведенные диаграммы имели большее практическое приложение, следует подчеркнуть одну важную особенность болотных геохимических систем в целом, а именно — их статистическую природу. Фиксируемые обычными методами такие показатели, как концентрация отдельных компонентов, рН, окислительно-восстановительный потенциал, растворенные газы, из-за сложного сочетания и взаимного проникновения твердых и жидких ингредиентов торфа в своей основе дискретны. В этой связи образование минеральных зародышей возможно, например, при точечном повышении концентрации какого-нибудь компонента или рН среды.

Как будет видно из последующего, однажды начавшийся процесс минералообразования имеет тенденцию к дальнейшему развитию.

Рассмотренные особенности поведения минеральных систем предполагали постоянную концентрацию гидрокарбонатного иона. Изменение концентрации в сторону увеличения весьма существенно сказывается на расширении поля сидерита и сужении поля вивианита и наоборот. Как видно из рис. 20, а, изменение концентрации иона гидрокарбоната на один порядок изменяет ширину поля сидерита на две единицы рН (по единице с каждой стороны). Если при  $[\text{HCO}_3^-] = 10^{-2,5}$  сидерит как самостоятельная фаза исчезает с понижением концентрации  $[\text{Fe}^{2+}]$  до  $10^{-4,74}$  (около 1 мг/л), то повышение  $[\text{HCO}_3^-]$  на полпорядка обеспечивает возможность образования сидерита вплоть до концентрации железа, равной  $10^{-5,74}$  (около 0,1 мг/л).

Параметры среды, ограничивающие область существования аморфных минеральных фаз, прежде всего интересны с

точки зрения начального импульса минералообразования. По существу они отражают ту степень пересыщения по отношению к устойчивой форме соединения, которая вызывает появление первого твердого осадка. Дальнейшее развитие системы связывается с упорядочением внутренней структуры минералов и повышением их кристалличности. При этом резко уменьшается удельная поверхность осадка и запас внутренней энергии. Минералы становятся более стабильными, растворимость их падает. Все это не может не сказаться на диагенетическом перераспределении парагенезисов.

Трудность исследования такого рода «старения» скорее связана с кинетической, а не с термодинамической его природой. На основе экстраполяции экспериментальных данных было показано, что процесс преобразования свежей аморфной гидроокиси железа до кристаллического гётита (без учета возможного ускорения природными катализаторами) может длиться  $n \cdot 10^{10}$  час, или несколько миллионов лет (Мельник, 1973). Наоборот, «старение» (или созревание) аморфного сидерита длится всего несколько часов (Сокол и др., 1970). По-видимому, высокой способностью к кристалличности обладает вивианит (Nriagu, 1972). Не имея возможности учесть стадийность появления кристаллических фаз, мы ограничимся рассмотрением системы, в которой все твердые фазы имеют кристаллическое строение (рис. 21).

Самое существенное различие диаграмм на рис. 21 и рис. 20 заключается в расширении области существования кристаллического сидерита. При  $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-2}$  сидерит может существовать в широком диапазоне рН (4,3—10,8), если соблюдаются условия: концентрация  $[\text{HCO}_3^-] = 10^{-2,5}$ , а  $[\Sigma\text{P}]$  менее  $1,23 \cdot 10^{-5}$  моль/л (около 400 мкг/л). При ограничении параметров среды и более близком соответствии их природной обстановке ( $[\text{HCO}_3^-] = 10^{-2,5}$ ,  $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-4}$ ) граница сидерит — раствор в кислом диапазоне будет проходить по значению рН 6,13, что идеально согласуется с реальными замерами в торфяной залежи. Для тех же условий появление вивианита требует концентрации фосфатных компонентов около 700 мкг/л при рН 6,13; 400 при рН 7; 600 при рН 8; 1500 мкг/л при рН 9 и свыше 4 мкг/л при рН 10, что также соответствует фактическим данным. Поскольку для природной обстановки наиболее характерна трехфазная система вивианит — сидерит — раствор, то параметры среды могут быть однозначно определены точкой пересечения граничных плоскостей вивианит — раствор, сидерит — раствор и плоскости, соответствующей определенному значению концентрации ионов железа при данной концентрации  $\text{HCO}_3^-$ .



Как можно видеть из диаграмм, граница вивианит — раствор имеет очень крутой наклон к оси рН. Это значит, что небольшие изменения рН среды вызывают существенное изменение растворимости фосфата железа. Так, например, если задаться концентрацией  $[Fe^{2+}] = 10^{-4}$  и двигаться от точки, соответствующей состоянию системы вивианит — сидерит — раствор, влево, то уже при рН 6,0 равновесная с вивианитом концентрация фосфатных компонентов будет не 400, а около 1150 мкг/л. Этот пример весьма показателен и объясняет

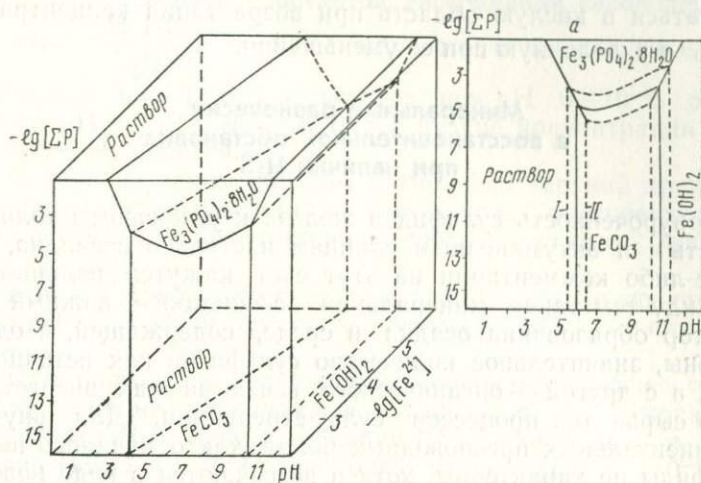


Рис. 21. Диаграмма равновесий в системе  $FeO-P_2O_5-H_2O$  при  $[HCO_3^-] = 10^{-2,5}$  моль/л. Восстановительная обстановка без  $H_2S$ ; твердые фазы имеют кристаллическое строение:

*a*—то же (на плоскости) при  $[Fe^{2+}] = 10^{-4}$  и  $[HCO_3^-] = 10^{-2,5}$  (сплошные линии); I—при  $[HCO_3^-] = 10^{-2}$ ; II—при  $[HCO_3^-] = 10^{-3}$  моль/л

ранее казавшиеся странными колебания концентрации растворенного фосфора в водах, контактирующих с вивианит-сидеритовой минерализацией в торфе. При незначительном изменении рН они нередко охватывали диапазон ст 100 мкг/л до 1—3 мкг/л суммы фосфатных компонентов.

Анализ диаграмм заставляет совершенно по-иному отнестись к безуспешным попыткам связать существование того или иного минерала с однозначным или узким значением рН без указания других компонентов среды (концентрации ионов железа,  $HCO_3^-$ , фосфора). Примером этого является известная статья Г. И. Бушинского (1946) о сидеритах, вивианитах и бурых железняках в болотах Белоруссии. В этой статье автор отмечает, что вивианиты и сидериты имеют рН 7,3—7,4,

а при снижении рН до 7,2 ни те, ни другие не обнаружены. Характерно, что для тех же объектов и фактически по тем же материалам К. С. Андрианов и А. И. Смирнов (1937) считают, что для образования вивианитов необходима кислая среда.

Что же показывает диаграмма? Если следовать по границе вивианит — сидерит — раствор, то равновесное рН изменяется (принимая  $[\text{HCO}_3^-]$  постоянной и равной  $10^{-2.5}$  моль/л) от 4,3 при концентрации железа  $[10^{-2}]$  моль/л до 10,63 при  $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-6}$  моль/л (около 0,06 мг/л). Эта граница будет сдвигаться в кислую область при возрастании концентрации  $\text{HCO}_3^-$  и в щелочную при ее уменьшении.

### **Минеральные равновесия в восстановительной обстановке при наличии $\text{H}_2\text{S}$**

Приуроченность сульфидов железа к угленосным толщам, углистым и битуминозным сланцам настолько очевидна, что какие-либо комментарии на этот счет кажутся излишними. А между тем такая минеральная ассоциация — важный индикатор образования осадка в среде, содержащей, с одной стороны, значительное количество сульфатов как источников серы, а с другой — органического вещества как энергетического сырья для процессов сульфатредукции. Для внутриконтинентальных пресноводных болот, как отмечалось выше, сульфиды не характерны, хотя и встречаются в виде новообразованных акцессориев. Для торфов Белоруссии суммарное содержание сульфидных форм серы едва достигает сотой доли процента на сухое вещество, причем преобладает сера пирита. Такого же порядка содержание сульфидов в озерных илах (Лукашев и др., 1972). Прямые определения  $\text{H}_2\text{S}$  в торфяных водах отсутствуют. Косвенным подтверждением процесса сульфатредукции является специфический запах газа, который ощущается при вскрытии некоторых залежей, и сезонная цикличность иона  $\text{SO}_4^{2-}$  с максимумом содержания в зимний, микробиологически инертный, период и с минимумом летом, когда соответствующие температурные условия ведут к активизации микробной деятельности.

В водах озер, особенно в придонных слоях глубоких впадин, содержание  $\text{H}_2\text{S}$  нередко достигает нескольких единиц, иногда десятков и сотен миллиграммов в литре (Хатчинсон, 1969). Максимальные значения относятся к солоновато-водным озерам с высокой сульфатностью.

В отличие от пресноводных приморские болота всегда более обогащены сероводородом и сульфидами железа (Кизельштейн, 1974). Для мангров отмечается специфическая цик-



личность с накоплением пирита в дождливый период и гипса в сухой (Augustinus, Slager, 1971).

Несмотря на отсутствие прямых определений  $H_2S$  в водах белорусских торфяников, качественная оценка содержания может быть проведена на основе такого показателя, как запах. Известно, что запах сероводорода ощущается при концентрации  $H_2S$  порядка сотых долей миллиграмма в литре (Унифицированные методы..., 1971). Если принять за «аналитический» минимум  $10^{-6}$  моль/л  $H_2S$  (0,034 мг/л), то ему в соответствии с первой константой диссоциации сероводородной кислоты  $\frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]} = 10^{-7,0}$  будут отвечать следующие кон-

центрации иона  $[HS^-]$  в растворе: при рН 6— $10^{-7}$ ; рН 7— $10^{-6}$  и рН 8— $10^{-5}$  моль/л. Более низкие концентрации физически не ощущаются.

Ограничив таким образом возможный верхний предел содержания гидросульфидного иона в водах пресноводных болот, перейдем к рассмотрению соответствующих диаграмм (рис. 22, 23).

Как и в предыдущем случае, анализ ведется по двум вариантам: аморфное состояние твердых фаз и кристаллическое.

При ничтожном содержании сероводорода общее соотношение компонентов ничем не отличается от минеральных систем без  $H_2S$ . При достижении  $[HS^-] = 10^{-6,6}$  моль/л, содержании  $[HCO_3^-] = 10^{-2,5}$  (около 200 мг/л) и  $[Fe^{2+}] = 10^{-4}$  (около 6 мг/л) в щелочной среде (рН около 8,6—9,3) существование сидерита прерывается образованием аморфного моносulfида железа  $FeS$ . Более кислая среда в тех же условиях не обеспечивает возможности нахождения каких-либо минералов или будет вызывать появление небольшой вкрапленности вивианита, если при рН 7,5 концентрация фосфатных компонентов будет не ниже 5 мг/л, а при рН 8 — не ниже 1 мг/л. Повышение концентрации гидрокарбонатного иона до  $10^{-2}$  моль/л (610 мг/л) сдвигает границу сидерит — моносulfид до  $[HS^-] = 10^{-6,1}$  моль/л, а область существования сидерита (и соответственно моносulfида) расширяется в кислую сторону до рН 8,13. Начиная с той же границы, повышение концентрации  $H_2S$  будет приводить к постепенному полному вытеснению всех рассматриваемых минералов, за исключением sulfидов железа.

Аналогичная картина получается при анализе равновесий минералов, обладающих кристаллической структурой. Этот вариант отвечает более зрелой стадии «старения» (или диагенетического преобразования) системы. Понижение растворимости обеспечивает расширение интервала рН существова-

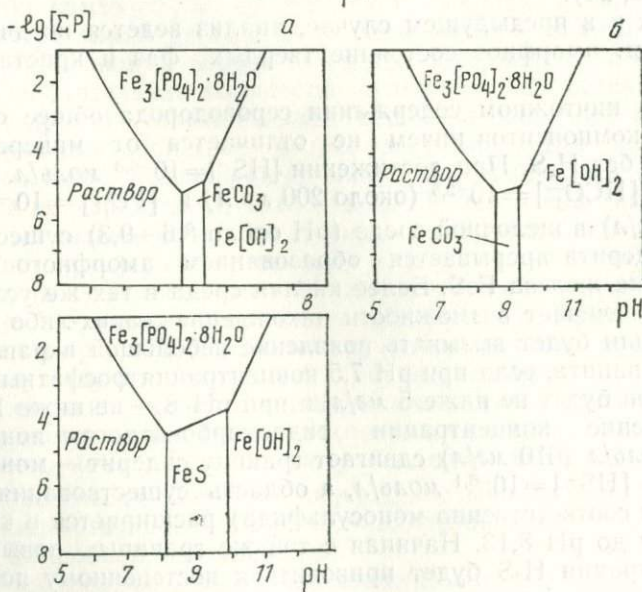
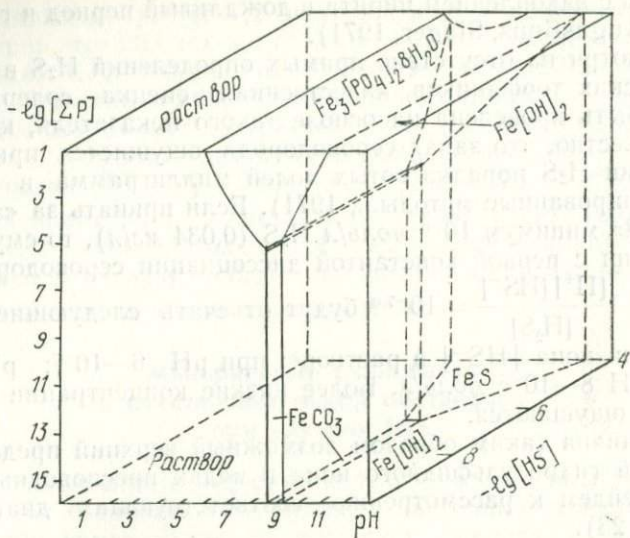


Рис. 22. Диаграмма равновесий в системе  $\text{FeO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{S}-\text{H}_2\text{O}$ . Твердые фазы аморфные; концентрация  $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{Fe}^{2+}$  в растворе соответственно  $10^{-2,5}$  и  $10^{-4}$  моль/л.

$a$  — то же при  $[\text{HS}^-] = 10^{-8}$ ;  $б$  — при  $[\text{HS}^-] = 10^{-6,6}$ ;  $в$  — при  $[\text{HS}^-] = 10^{-6,0}$  моль/л



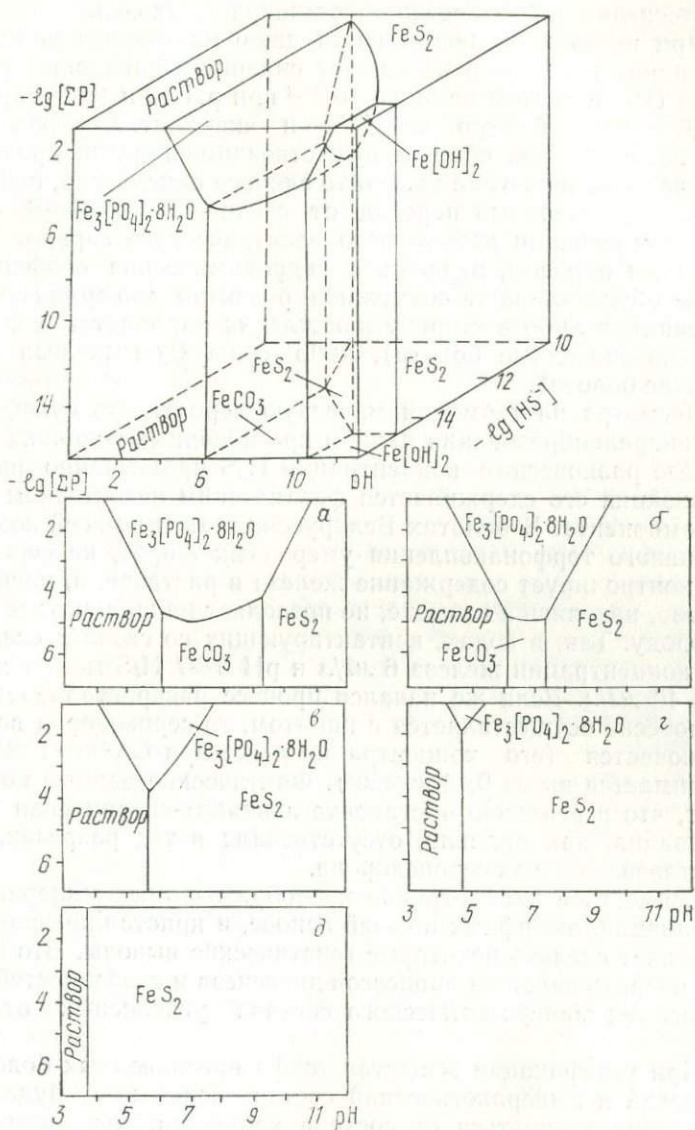


Рис. 23. Диаграмма равновесий в системе  $FeO-P_2O_5-H_2S-H_2O$ .  
 Твердые фазы кристаллические;  $[HCO_3^-] = 10^{-2,5}$ ;  $[Fe^{2+}] = 10^{-4}$  моль/л:

а—то же (на плоскости) при  $[HS^-] = 10^{-14}$ ; б—при  $[HS^-] = 10^{-13}$ ; в—при  $[HS^-] = 10^{-12}$ ; г—при  $[HS^-] = 10^{-10}$  моль/л

ния сидерита, но особенно сказывается на экспансии пирита и вытеснении им всех остальных минеральных фаз.

При постоянном поступлении даже ничтожных количеств  $H_2S$  пирит полностью исключает сидерит, если концентрация ионов  $HS^-$  при этом не ниже  $10^{-14,3}$  при рН 10 и  $10^{-12,6}$  при рН 6,5. Довольно быстро исчезает и вивианит. Диаграмма на рис. 23, очерчивая область существования пирита, предполагает наличие в системе какого-то слабого окислителя, поскольку непосредственный переход от связи  $-S-k-S-S-$  требует компенсации избыточного электрического заряда.

Таким образом, первичные гидрохимические особенности среды обуславливают возможное развитие минерализации в торфяниках либо в сторону накопления карбонатов и фосфатов (пресноводные болота), либо сульфидов железа (приморские болота).

Несмотря на термодинамическую вероятность сульфидного минералообразования даже в пресноводных условиях (требуемые равновесные концентрации  $H_2S$  чрезвычайно низки), реализация его сдерживается фактическим недостатком этого компонента. В болотах Белоруссии, как и во всей зоне интенсивного торфонакопления умеренных широт, не сероводород контролирует содержание железа в растворе, а, наоборот, железо, находясь в избытке, не позволяет накапливаться сероводороду. Так, в водах, контактирующих со свежим осадком, при концентрации железа 6 мг/л и рН 6—7  $H_2S$  может достигать 40 мг/л. Если же начался процесс раскristаллизации и равновесие осуществляется с пиритом, то сероводород вообще исключается (его концентрация даже при  $C_{Fe^{2+}} = 1$  мг/л не поднимается выше 0,44 мкг/м<sup>3</sup>). Фактические данные показывают, что в реальной обстановке вивианит-сидеритовая минерализация, как правило, отсутствовала в тех разрезах, где чувствовался запах сероводорода.

Совместное рассмотрение новообразованных минеральных ассоциаций, аморфных в своей основе, и кристаллических фаз позволяет сделать некоторые генетические выводы. Это в первую очередь касается процессов диагенеза и особенностей формирования минералогического состава угленосных отложений.

При углефикации вещества торфа пресноводных болот химический и минералогический состав конкреций будет существенно отличаться от состава конкреций солоновато-водных торфяников. Основным минералообразующим фактором является геохимическая обстановка диагенеза.

Рассмотрим равновесие сидерит — вивианит. В свежобразованном осадке при  $[HCO_3^-] = 10^{-2,5}$  моль/л совместное существование двух минералов возможно при концентрации фосфора не ниже  $10^{-5,6}$  моль/л (около 80 мкг/л). Как видно



из приведенного ранее материала, такие концентрации вполне реальны в торфяных водах и обусловлены не какими-то гипотетическими причинами, а собственно онтогенезом (саморазвитием) торфяника.

Раскristализация минеральной массы расширяет поле устойчивости сидерита и несколько ограничивает возможность существования вивианита. В этом случае для сохранения вивианита необходимо повышение концентрации фосфатных компонентов до 400 мг/л.

При углекислотной торфа поровые воды должны сильно обогащаться  $\text{CO}_2$  и равновесными с ней ионами угольной кислоты. Парциальное давление  $\text{CO}_2$  в газовой фазе может достигать единицы или даже превышает ее. Концентрация водородных ионов увеличивается до  $10^{-5,70}$ — $10^{-5,75}$  моль/л, а гидрокарбонатного иона — до  $10^{-2}$  моль/л (контур I на рис. 21, а). Такая обстановка для сохранения вивианита требует концентрации фосфатных компонентов в растворе порядка нескольких миллиграммов в литре, что возможно лишь в исключительных случаях. Обычно взамен вивианит-сидеритового формируется преимущественно сидеритовый состав конкреций с небольшой примесью сульфидов железа, насколько позволяет концентрация сульфидной серы.

Диagenетическое преобразование минеральной системы торфяников весьма правдоподобно объясняет отсутствие самостоятельных фосфатов железа в пластах каменных и бурых углей. Возможно, что реликты былой вивианитовой минерализации отражаются на некоторой обогащенности фосфором сидеритовых конкреций (Зарицкий, 1970). Какая-то часть фосфора может связываться с кальцием в виде апатита, а остальная — выжиматься за пределы осадка. Интересно, что Кукук (Kukuk, 1938, цитируется по П. Зарицкому, 1970) рассматривал ассоциацию параллических сидеритов с фосфатами как их интересную особенность.

Сероводородная обстановка уже в раннем диагенезе сдвигает всю минеральную систему в сторону дисульфидов железа. В таких условиях не только вивианит, но и сидерит как устойчивая фаза должен исчезнуть. Возможно, что этому процессу в угольных пластах в какой-то мере противостоит замедленность скорости реакции, вследствие чего наряду с чисто сульфидными встречаются конкреции карбонатно-сульфидного состава (Зарицкий, 1970).

## Минеральные равновесия в обстановке умеренного и сильного проявления процессов окисления

Этот вариант предполагает в большей мере искусственное (а не естественное) изменение водно-воздушного режима торфяного болота. При медленном погружении и перекрытии торфа более молодыми осадками литификация протекает в бескислородной обстановке и минеральные равновесия преобразуются в соответствии с геохимическими особенностями среды, рассмотренными ранее.

Окисление имеет место при устойчивом понижении водного уровня, что в настоящее время осуществляется системой осушительных мероприятий, а самопроизвольно может быть связано с усилением эрозионного вреза реки как дренажной системы при некотором тектоническом подъеме территории.

Очевидным показателем процесса окисления является появление минералов, имеющих в своем составе окисное железо. Чаще всего это соединения типа гидроокислов. Для фосфатов выделяется переходная серия от вивианита (фосфата закиси железа) до штрэнгита (фосфата окиси железа). К переходным фосфатам относятся и керчениты, хорошо известные своей голубоватой и зеленоватой окраской.

Несколько слов о штрэнгите. Этот минерал, которому приписывается состав  $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , неоднократно синтезировался в лабораторных условиях, имеет кристаллическую структуру и изучен термодинамически. Формально есть основания для включения его в рассмотрение фосфатно-железистых парагенезисов, свойственных окислительной обстановке. Но, во-первых, все природные фосфаты окисного железа рентгеноаморфны; во-вторых, несмотря на низкую растворимость фосфатов, гидроокислы железа еще менее растворимы, и равновесие, естественно, должно сдвигаться в сторону их образования. Наконец, в-третьих, невозможно представить образование в среде, близкой к нейтральной, соединения типа простой соли окисного железа без участия в ее составе ионов гидроксила. Как показывают анализы природных минералов из фосфатно-железистой «шляпы» осушенных торфяников, все фосфаты  $\text{Fe}^{3+}$  являются многоосновными солями ортофосфорной кислоты. Полное исключение гидролиза окисного железа и образование штрэнгита возможно лишь в сильно кислой среде (рН 1—2), что делает этот минерал совершенно нереальным для природной обстановки.

При построении диаграммы принималось, что начальные стадии окисления относятся к аморфному состоянию минералов, более зрелые — к кристаллическому. Такое допущение в значительной мере искусственно, но оно позволяет хотя бы в



общих чертах осветить динамику системы, не прибегая к еще более условному представлению о разной скорости раскристаллизации каждой минеральной фазы.

Диаграммы соединений трехвалентного железа представлены на рис. 24.  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  — II (по Мельнику, 1972) соответствует аморфной гидроокиси со временем старения более 30 мин. Гидрат окиси — закиси железа —  $\text{Fe}_3(\text{OH})_8$  (что эквивалентно  $2\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot \text{Fe}(\text{OH})_2$ ) — включен в расчет на основе данных, полученных Арденом (Arden, 1950), и по внешнему

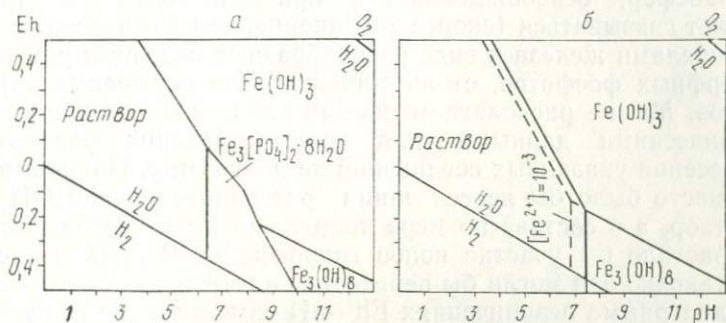


Рис. 24. Минеральные равновесия в торфе в условиях начального окисления:  $[\text{HCO}_3^-] = 10^{-2,5}$ ;  $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-4}$  моль/л:  
 а — при  $[\Sigma\text{P}] = 10^{-2}$ ; б — при  $[\Sigma\text{P}] = 10^{-4}$

виду, химическим свойствам и составу очень близок к оливково-зеленой пастообразной минеральной массе, которая отмечается на глубине 1 м в некоторых свежесушенных торфяниках Белоруссии. Г. И. Бушинский (1946) описал ее под названием «зеленая глина», ошибочно сопоставляя с железистыми лептохлоритами. Остальные минералы обычны.

Для варианта с кристаллическими фазами вместо гидроокиси железа рассматривается гидрогётит, а вместо  $\text{Fe}_3(\text{OH})_8$  — магнетит как продукт более поздней раскристаллизации и дегидратации коллоида. Указанные минералы реальны, а такого рода ассоциации уже описаны в литературе (Лукашев и др., 1971).

На рис. 24 показаны области существования аморфных минералов железа в координатах pH—Eh.

В случае необычно высокого содержания фосфора в растворе ( $10^{-2}$  моль/л) в равновесии с аморфными гидрооксидами возможен вариант рис. 24, а. Аморфный сидерит в любом случае исключен: в среде концентрированного фосфата он подавляется виванитом, а в более разбавленном растворе — окислением и гидролизом железа с образованием в слабокислом и слабощелочном диапазоне при повышенном Eh гидроокиси

железа, а в щелочной и восстановительной обстановке —  $\text{Fe}_3(\text{OH})_8$ . Если концентрация фосфатных компонентов понизится до  $10^{-4}$ , зеленая масса ферроферригидрата полностью вытесняет и вивианит (рис. 24, б). Минеральная система в этом случае будет представлена двумя гидратными формами железа:  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  и  $\text{Fe}_3(\text{OH})_8$ . Продолжительное окисление сдвигает систему в сторону гидроокиси железа, которая при раскристаллизации образует единственный устойчивый в этих условиях минерал — гидрогётит.

Фосфор, освобождающийся при окислении вивианита, может связываться (скорее сорбционно, чем химически) с гидроокислами железа в виде разнообразных основных рентгеноаморфных фосфатов, столь типичных для осушенных торфяников. Мы не располагаем какими-либо исходными термодинамическими данными для соответствующих расчетов и нанесения указанных соединений на диаграмму. По-видимому, их место было бы левее линии разграничения  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  — раствор, а в составе по мере понижения Eh и повышения pH возрастало бы участие ионов гидроксила. В крайне кислой обстановке они могли бы переходить в штренгит. В указанных на диаграмме ограничениях Eh—pH самостоятельное существование штренгита исключается.

Если оставить все дополнительные параметры постоянными и уменьшить лишь содержание фосфора, общее построение диаграммы останется без изменения. Повышение концентрации железа на один порядок будет сдвигать границу ферроферригидрат — раствор в кислую область на 0,5 pH, а Eh приблизительно на 30—35 мв в сторону положительных значений. Увеличение карбонатности среды до  $[\text{HCO}_3^-] = 10^{-2}$  никак не отразится на состоянии системы.

Наличие сидерита в ассоциации с  $\text{Fe}_3(\text{OH})_8$  возможно как остаточное явление, при котором устойчивы лишь кристаллические индивидуумы, сформировавшиеся до того, как вся обстановка приобрела окислительные свойства. Именно такого рода парагенезисы наблюдаются в реальных торфяниках при налажении окисления на первичную минеральную массу.

Длительное старение и раскристаллизация в окислительной обстановке дает несколько иную картину (рис. 25).

Гидрогётит — устойчивый минерал в широком диапазоне pH—Eh среды. При высокой концентрации фосфора ему сопутствует вивианит, а в щелочной области при низком Eh — магнетит. В присутствии кристаллического вивианита аморфная фаза  $\text{Fe}_3(\text{OH})_8$  неустойчива. Появление магнетита следует рассматривать как естественный процесс ее раскристаллизации, если при этом окисление не заходит настолько далеко, что вместо магнетита образуется гидрогётит. В реальной обстановке мы чаще сталкиваемся с каким-то промежуточным



сочетанием факторов, когда продуктом превращения ферроферригидрата является гидрогётит, содержащий очень небольшую примесь магнетита. Поскольку магнетит все же встречается, использование его в расчетах и на диаграмме вполне оправдано.

На одной из врезок (рис. 25, а) показано возможное положение кристаллического штрэнгита (поле заштриховано).

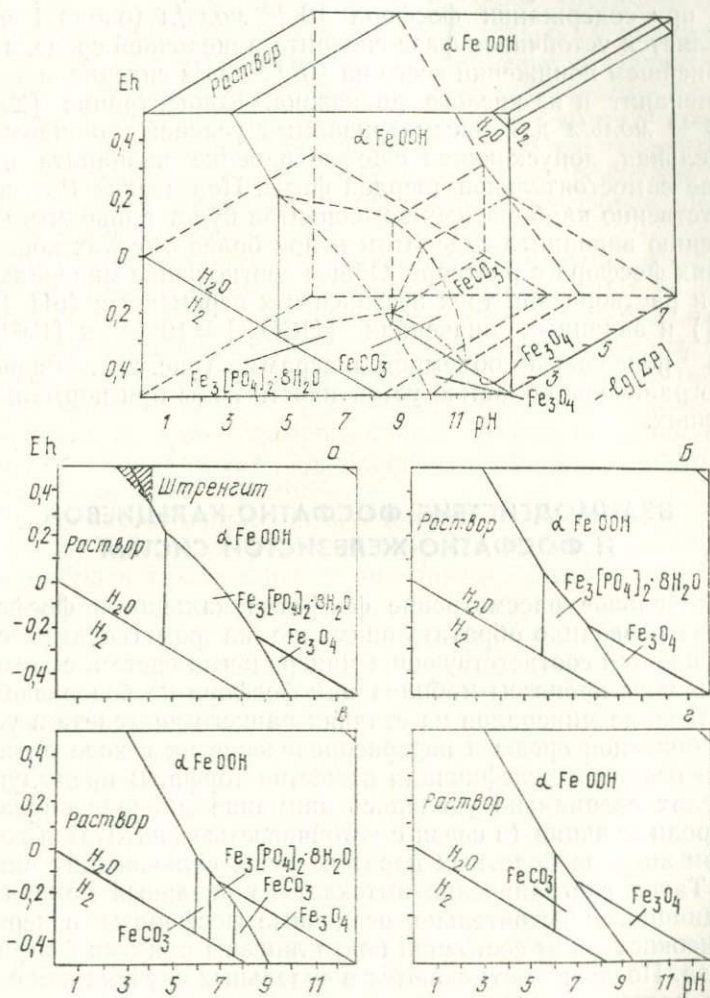


Рис. 25. Минеральные равновесия в условиях более длительного старения в широком диапазоне рН—Еh среды. Твердые фазы кристаллические;  $[\text{HCO}_3^-] = 10^{-2.5}$ ;  $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-4}$  моль/л.

а—при  $[\text{SR}] = 10^{-2}$ ; б— $10^{-4}$ ; в— $10^{-4.8}$ ; г—при  $[\text{SR}] = 10^{-6}$  моль/л

С понижением концентрации фосфатных компонентов штренгит исключается даже из такой обстановки. Одновременно сокращается поле вивианита, а магнетит все больше смещается в кислую область и остается устойчивым при более высоких значениях Eh.

Уменьшение активности фосфатных компонентов повышает минералообразующую роль ионов угольной кислоты. Так, при содержании фосфора  $10^{-4,5}$  моль/л (около 1 мг/л) появляется устойчивая фаза сидерита в щелочной среде, а при дальнейшем понижении всего на  $10^{0,3}$  моль/л сидерит вытесняет вивианит и из кислого диапазона. Концентрация  $[\Sigma P] = 10^{-4,9}$  моль/л для рассматриваемых условий, по-видимому, предельная, допускающая еще сохранение вивианита в качестве самостоятельной твердой фазы. Повышение  $P_{CO_2}$  и соответственно карбонатных компонентов будет приводить к замещению вивианита сидеритом и при более высоких концентрациях фосфора в растворе. Общее соотношение минеральных фаз и раствора при трех независимых переменных (pH, Eh и  $[\Sigma P]$ ) и заданных значениях  $[HCO_3^-] = 10^{-2,5}$  и  $[Fe^{2+}] = 10^{-4}$  показано на объемной диаграмме (рис. 25). Равновесия ограничены областью устойчивости воды при нормальных условиях.

### ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ФОСФАТНО-КАЛЬЦИЕВОЙ И ФОСФАТНО-ЖЕЛЕЗИСТОЙ СИСТЕМ

Раздельное рассмотрение фосфатов кальция и фосфатов железа позволило обратить внимание на ряд геохимических особенностей соответствующих минеральных систем, с которыми связаны процессы мобилизации фосфора на водоразделах, образование минералов на стадиях раннего диагенеза в условиях болотной среды и перераспределение их в ходе литификации осадка и углекислотной фиксации вещества торфа. В предыдущих разделах специально уделялось внимание минералообразующей роли кальция (в связи с устойчивостью апатита) и железа при анализе болотных парагенезисов, включающих вивианит. Такое разграничение вытекает из реальных природных ассоциаций. Действительно, осадочные фосфориты в первичном неокисленном состоянии почти лишены примеси фосфатов железа. Последние отмечаются в отдельных случаях как следствия наложенных процессов в результате циркуляции грунтовых вод, обогащенных железом (Бушинский, 1956). Здесь же может фиксироваться и вторичный сидерит. Наоборот, в болотных условиях фосфаты почти исключительно представлены вивианитом и его окисленными производными.



В виде примеси иногда предполагаются основные фосфаты алюминия. Фосфаты кальция не образуются или они настолько дисперсны и метастабильны, что теряются на фоне другой минерализации.

Таким образом, болотная среда вносит коренные изменения в геохимический цикл фосфора и является его важной составной частью.

Кальций и железо в определенной мере антагонисты по отношению к фосфору. Это вытекает не только из пространственной разобщенности залежей фосфоритов и вивианитов, но и из отсутствия в апатите даже изоморфной примеси железа. Фосфаты железа, правда, могут содержать некоторое количество кальция и магния (паравивианиты), но это скорее относится к специфическим условиям образования осадочных железорудных месторождений, обогащенных фосфором, чем к болотным вивианитам.

Природные особенности состава и размещения фосфатов кальция и фосфатов железа невольно наталкивают на предположение о том, что наличие в среде минералообразования реакционноспособного иона закисного железа препятствует образованию апатита. Даже при значительном превышении концентрации кальция над железом осаждаться из раствора (при определенных условиях) будет не гидроксилapatит, а вивианит. Попытаемся проанализировать этот процесс на термодинамической основе.

Поскольку возникает необходимость одновременного рассмотрения минералов кальция и железа, важно с самого начала выбрать такой вариант диаграммы, который давал бы наглядное представление о равновесии всех возможных фаз. Единственно приемлемой в этом случае будет диаграмма в координатах: отношение концентраций кальция к железу (или логарифм концентраций) — к концентрации водородных ионов, выраженной через рН.

Если, как и ранее, рассматривать стадийное развитие системы, т. е. сначала аморфное, а затем кристаллическое состояние вещества, то мы сразу же столкнемся с необъяснимым на первый взгляд парадоксом — в поле, соответствующем реальным природным значениям параметров среды, единственно возможным фосфатом должен быть гидроксилapatит. Вивианит или сидерит в этом случае возможен лишь при почти полном отсутствии кальция (во всяком случае его концентрация не должна превышать долей миллиграмма в литре). Фактически в болотных водах при наличии вивианитовой или вивианит-сидеритовой минерализации концентрация кальция находится на уровне  $n \cdot 10^{-3}$  моль/л (десятки мг/л) и обычно на порядок и более превышает концентрацию ионов железа. Несоответствие термодинамических расчетных данных реальной

обстановке кажется очевидным. Выход из создавшегося противоречия можно видеть только в кинетике процесса.

Как показали Стамм и Лики (Stumm a. Leckie, 1971), а затем Гриффин и Джурайнек (Griffin a. Jurinak, 1973, 1974), образование гидроксилapatита на каком-то минеральном субстрате (в частности, на кальците) проходит через три стадии: первая — хемосорбция фосфата, которая сопровождается гетерогенным образованием ядер аморфного фосфата кальция; вторая — медленное превращение этих ядер в кристаллический апатит и третья — рост кристаллов апатита. Первая стадия завершается в относительно короткий срок, тогда как вторая при начальной невысокой концентрации фосфора (а это именно тот случай, который имеет место в природной обстановке) может длиться неопределенно долгое время. На замедленность «старения» и раскристаллизации свежего осадка гидроксилapatита указывают Инес, Джиллесен и Познер (Eanes, Gillesen a. Posner, 1965). Одной из причин длительности пребывания гидроксилapatита в коллоидном состоянии является большой объем его элементарной ячейки, в которой, принимая за термодинамически устойчивую форму  $\text{Ca}_{10}(\text{OH})_2 \cdot (\text{PO}_4)_6$ , насчитывается 18 ионов. Размер возникающих ядер часто оказывается меньше объема элементарной ячейки, что способствует консервации структурной неупорядоченности минерала.

Колломорфное строение весьма характерно для осадочных фосфоритов (Бушинский, 1956). Во многих случаях все они рентгеноаморфны, несмотря на многие миллионы лет «старения» в толще пород.

Таким образом, есть все основания для термодинамического анализа системы, в которой гидроксилapatит представлен аморфной фазой, а минералы железа — кристаллической, поскольку скорость кристаллизации последних несравнимо выше. Реакции и уравнения, использованные при расчете кальциево-железофосфатной системы, представлены в табл. 29. Различные варианты равновесий в диапазоне рН от 4 до 10 и отношений концентраций  $\text{Ca}/\text{Fe}$  от 1000:1 до 1:100 при заданных значениях других параметров ( $[\Sigma\text{P}]$ ,  $[\text{HCO}_3^-]$ ,  $[\text{Fe}^{2+}]$ ) показаны на рис. 26.

Первые две диаграммы (а и б) характеризуют обстановку с относительно высокой концентрацией в растворе ионов железа (10 мг/л). Сплошные жирные линии ограничивают поля устойчивости минералов при концентрации гидрокарбонатного иона  $10^{-2,5}$  (около 200 мг/л).

В заданных условиях ( $[\Sigma\text{P}] = 10^{-5}$ ;  $[\text{HCO}_3^-] = 10^{-2,5}$ ;  $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-3,85}$ ) в равновесии с раствором находятся два минерала: аморфный гидроксилapatит и кристаллический сиде-



## Реакции и уравнения кальцево-железо-фосфатной системы

Реакция	Определяющая константа (lg K)	Уравнение
$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}_{(\text{ам})} = 5\text{Ca}^{2+} + 3\text{PO}_4^{3-} + 6\text{H}^+$	-55,57	$\lg [\text{PO}_4^{3-}] = -\frac{5}{3} \lg [\text{Ca}^{2+}] - \frac{\text{pH}}{3} - 13,86$
$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}_{(\text{кр})} = 3\text{Fe}^{2+} + 2\text{PO}_4^{3-} + 8\text{H}_2\text{O}$	-36,0	$\lg [\text{PO}_4^{3-}] = -\frac{3}{2} \lg [\text{Fe}^{2+}] - 18,0$
$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}_{(\text{ам})} + \text{Fe}^{2+} + \text{HCO}_3^- = \text{FeCO}_3_{(\text{кр})} + 5\text{Ca}^{2+} + 3\text{PO}_4^{3-} + \text{H}_2\text{O}$	-41,16	$5 \lg [\text{Ca}^{2+}] + 3 \lg [\text{PO}_4^{3-}] - \lg [\text{Fe}^{2+}] - \lg [\text{HCO}_3^-] = -41,16$
$2\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}_{(\text{ам})} + 9\text{Fe}^{2+} + 24\text{H}_2\text{O} = 3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}_{(\text{кр})} + 10\text{Ca}^{2+} + 2\text{OH}^-$	-3,24	$\text{pH} = 12,38 + 4,5 \lg [\text{Fe}^{2+}] - 5 \lg [\text{Ca}^{2+}]$
$\text{FeCO}_3_{(\text{кр})} = \text{Fe}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	-10,7	$\text{pH} = -0,37 - \lg [\text{Fe}^{2+}] - \lg [\text{HCO}_3^-]$
$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} + 3\text{HCO}_3^- = 3\text{FeCO}_3 + 2\text{PO}_4^{3-} + 3\text{H}^+ + 8\text{H}_2\text{O}$	-34,75	$\lg [\text{PO}_4^{3-}] = \frac{3}{2} \text{pH} + \frac{3}{2} \times$ $\times \lg [\text{HCO}_3^-] - 17,35$

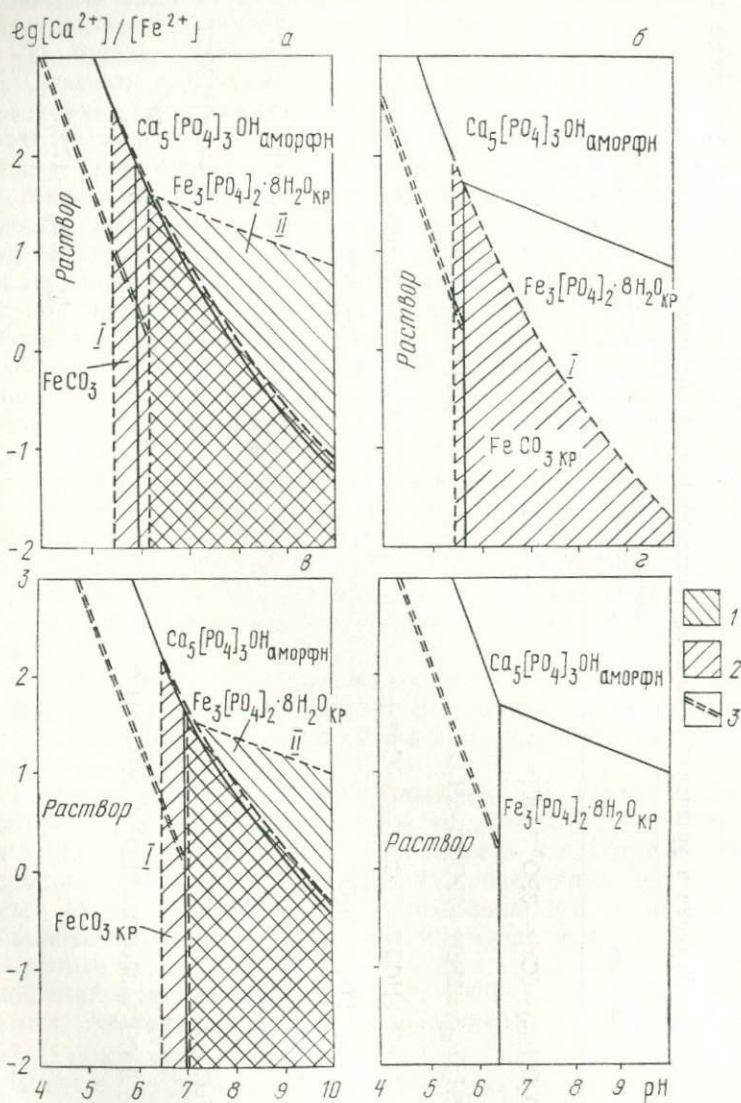


Рис. 26. Минеральные равновесия в кальцево-железо-фосфатной системе: для а-г— $[\text{HCO}_3^-] = 10^{-2,5}$  моль/л; а-б— $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-3,85}$  [ΣР] =  $10^{-5}$  моль/л и  $10^{-4}$  соответственно; в, г— $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-4,85}$  [ΣР] =  $10^{-5}$  и  $10^{-4}$  соответственно; I — при  $[\text{HCO}_3^-] = 10^{-2}$ ; II — при  $[\text{HCO}_3^-] = 10^{-3}$ ; 1 — поле кристаллического вивианита при  $[\text{HCO}_3^-] = 10^{-3}$ ; 2 — сидерита при  $[\text{HCO}_3^-] = 10^{-2,5} - 10^{-2,0}$  моль/л; 3 — граница гидроксилпатит (кристаллический)—раствор



рит, причем апатит способен значительно расширить поле своего существования по мере увеличения рН, несмотря на уменьшение относительного количества равновесного кальция. Довольно крутой наклон разграничительной линии объясняется тем, что в щелочной среде увеличивается активность ионов  $\text{PO}_4^{3-}$ , хотя общая сумма фосфатных компонентов остается постоянной. Для сохранения сидерита необходима концентрация водородных ионов не выше  $10^{-6}$  (точнее,  $10^{-5,98}$ ), а при  $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-3,85}$  ( $10 \text{ мг/л}$ ) — концентрация кальция не более  $750\text{—}760 \text{ мг/л}$ . Изменение рН среды в щелочную сторону делает сидерит неустойчивым по отношению к гидроксилapatиту и при более низком содержании ионов кальция в растворе. Замещение его фосфатом возможно, например, в случае, когда при рН 7 концентрация равновесного кальция понизится до  $60 \text{ мг/л}$ . Имеет ли рассмотренный пример реальное значение — сказать трудно, поскольку в щелочной среде усиливается гидролиз и окисление иона  $\text{Fe}^{2+}$  и равновесие в этом случае осуществляется с карбонатом кальция, если он присутствует в системе. В диапазоне рН 6—7, наиболее характерном для минерализованных торфов, предпочтение к выживанию будет у минералов железа. Такой вывод подкрепляется и тем, что при увеличении  $[\text{HCO}_3^-]$  на половину порядка (до  $10^{-2}$ ) поле сидерита расширяется до рН 5,48, а если концентрацию гидрокарбонатного иона уменьшить до  $10^{-3}$ , устойчивой минеральной фазой железа оказывается уже виванит.

Следует напомнить, что концентрация  $[\Sigma\text{P}] = 10^{-5}$  (при соблюдении других условий) является близкой к границе перехода сидерит — виванит и даже незначительное изменение какого-либо параметра может привести к сдвигу равновесия в ту или другую сторону. Увеличение  $[\Sigma\text{P}]$  до  $10^{-4}$  приводит к возможному парагенезису гидроксилapatита с виванитом, причем граница раздела фаз оказывается менее зависимой от отношения концентраций кальция к железу. При  $[\text{HCO}_3^-] = 10^{-2,5}$  и  $[\Sigma\text{P}] = 10^{-4,62}$ , а также при  $[\text{HCO}_3^-] = 10^{-2,19}$  и  $[\Sigma\text{P}] = 10^{-4}$  возможно совместное существование сидерита и виванита, если концентрация железа в растворе  $10 \text{ мг/л}$ , а  $\lg[\text{Ca}^{2+}]/[\text{Fe}^{2+}]$  менее 1,72. При концентрации кальция около  $520 \text{ мг/л}$  железистые минералы могут содержать примесь третьей фазы — новообразованного гидроксилapatита (рис. 26, б).

Поскольку, как уже отмечалось ранее, торфяные поровые воды, в том числе и в контакте с минерализованными прослоями, не являются гомогенным раствором, состав и преобразование системы носит дискретный характер. Для полного качественного изменения минерализации необходим период длительной однонаправленной стабилизации факторов среды.

В то же время дисперсные минералы и наружные зоны линзовидных залежей будут отражать колебания в концентрации минералообразующих компонентов, а наблюдаемые вариации обычно подчиняются сезонной цикличности химико-биологических и водно-физических процессов. Именно по этой причине концентрированная минерализация в торфе представлена двумя и более минеральными видами.

На рис. 26, в, г показано состояние системы в обстановке пониженной на один порядок концентрации ионов железа ( $1 \text{ мг/л}$ ). Если при  $[\Sigma \text{P}] = 10^{-5}$  и  $[\text{HCO}_3^-] = 10^{-2}$  возможно образование и накопление сидерита, то при  $[\Sigma \text{P}] = 10^{-4}$  карбонат железа исключается даже в том случае, когда парциальное давление  $\text{CO}_2$  приближается к единице. Однако такие условия способствуют не сохранению виванитовой минерализации, а постепенному преобразованию ее в гидроксилapatит, поскольку низкая концентрация железа заметно усиливает роль ионов кальция. Так, при pH 6,44 будет происходить образование гидроксилapatита, если концентрация кальция в растворе превысит  $15 \text{ мг/л}$ , что вполне реально (рис. 26, г).

Представленные диаграммы позволяют высказать некоторые предположения относительно возможного диагенеза осадка. Если бы гидроксилapatит был способен образовываться в этих условиях полнокристаллические разности, то он бы стал единственным возможным фосфатом. Но, как свидетельствуют геологические данные, аморфное состояние для осадочных фосфатов кальция весьма устойчивое и у нас нет оснований менять это представление для болотных фаций. В таком случае повышение парциального давления  $\text{CO}_2$  при углефикации торфа будет способствовать стабилизации сидерита, вытесняющего все другие минералы железа (в обстановке, бедной сероводородом). Наличие достаточного количества  $\text{H}_2\text{S}$  приведет к образованию и накоплению пирита. Фосфор, по-видимому, будет вытесняться за пределы угленосной толщи и на некотором удалении при соответствующих условиях среды осажаться в виде гидроксилapatита.

Таким образом, как и в более простых случаях, мы приходим к выводу: минерализация в торфяниках и минерализация в угленосных слоях имеет единую природу, но конкретное ее проявление зависит от ландшафтно-географической и геохимической обстановки области торфонакопления, условий среды раннего и более позднего диагенеза.



## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрение геохимии фосфора в болотной среде было бы неполным, если бы авторы обошли молчанием вопрос о генезисе торфовививианитов.

В настоящее время признается точка зрения, высказанная А. Н. Орловым (1939) и Г. И. Бушинским (1946), о связи болотных вивианитов с выходами напорных грунтовых вод, обогащенных фосфором и железом. Некоторые фактические данные не противоречат биогенной гипотезе, связывающей вивианиты с костными остатками позвоночных (Лесняк и др., 1961; Кротов, 1924), захоронением зоопланктона и мелких животных (Van Bemmelen, 1900), с растениями-торфообразователями (Пухнер, 1929). Несколько устарела по стилю изложения, но сохраняет силу по своей сути гипотеза о мобилизации фосфора в почвенном профиле, выдвинутая В. Р. Вильямсом (1936). Имеется определенное рациональное зерно в попытке Б. Круша связать болотную минерализацию с погребенными в торфе руслами водотоков (Krusch, 1922). Наконец, нельзя не согласиться с В. В. Добровольским, который считает возможным образование вкрапленности вивианита в любом более или менее протяженном низинном торфянике следствием процесса его внутреннего развития (Добровольский, 1966).

Даже такой беглый обзор дает представление о сложности путей миграции фосфора и причинах, ведущих к образованию его концентрированных залежей в торфе. Прежде чем высказать свою точку зрения, укажем на главнейшие факты, которые должны быть увязаны любой генетической концепцией.

1. Вивианитовые залежи в торфе приурочены исключительно к болотным отложениям низинной стадии развития; в верховых торфах минерализация отсутствует.

2. Для лесостепной России, Белоруссии и Украины, т. е. для районов наиболее массового накопления торфовививианитов, отмечается явная пространственная связь болотной (в том числе фосфатной) минерализации с более древними осадочными толщами, обогащенными фосфором или содержащими прослойки фосфоритов.

3. Залежи вивианита в пределах болотных массивов распространены не сплошь, а имеют форму линз и пятен, иногда вытянутых в каком-то главном направлении; при детальном исследовании разреза часто в таких местах вырисовываются небольшие депрессии, зарастание и заполнение торфом которых происходило по времени позже, чем на окружающих участках болота.

4. Фосфатно-железистая минерализация тяготеет к осевым частям долин, к руслам небольших рек, имеющих заторфованную и широкоую пойму; в прибортовых частях минерализация редка и не столь значительна.

5. В большинстве случаев торфовивианиты залегают в пределах 1—1,5 м от поверхности; вблизи русла реки глубина их залегания почти всегда соответствует меженному уровню; гораздо реже вивианиты встречаются в торфе на более значительной глубине (2—3 м).

6. Залежи чистых фосфатов железа редки, обычно преобладают болотные сидериты, залегающие гипсометрически несколько ниже вивианитов; иногда сидериты образуют почти мономинеральные тела, вытянутые вдоль «законсервированных» в торфе староречий.

7. Вивианиты часто замещают форменные растительные остатки торфа, особенно их внутренние полости, а также разбиваются по захороненным в торфе костям животных.

8. Значительно обогащены фосфором (3—10%  $P_2O_5$ ) болотные железные руды, связанные своим происхождением с процессами временного переувлажнения почв и почвенным оглеением.

9. Как показали гидрохимические исследования, содержание растворенного фосфора в грунтовых водах, в том числе в водах родников, расположенных на уровне торфяника или выходящих в подпочве торфа из стенок и дна дренажных канав в непосредственной близости от залежей вивианита, всегда намного ниже, чем в собственно болотных водах.

Из приведенного перечня с «водно-грунтовой» гипотезой А. Н. Орлова и Г. И. Бушинского согласуются все пункты, за исключением двух последних. Нет также полной увязки с грунтовыми водами у прирусловых фосфатов, которые как бы повисают в торфе, не имея никакого контакта с минеральным ложем. Кроме того, как было показано на примере фосфатно-кальциевой системы, даже подземные воды, омывающие фосфориты, при рН 7 или выше не могут содержать растворенного фосфора более 50—100 мг/л. Это полностью подтвердили результаты опробования грунтовых вод в пределах болотных массивов и их непосредственном окружении. По той же причине (низкая растворимость минерала) в зоне активного водообмена подземные воды почти лишены железа. Известно (и



это легко показать расчетом), что наличие даже следов кислорода в водах приводит к окислению железа, его гидролизу и выпадению из раствора. Лишь в случае фильтрации вод через породы, обогащенные органическим веществом (для Белоруссии — это погребенные торфяники), возможно полное удаление кислорода, усиление процесса оглеения с мобилизацией железа, перешедшего в растворимую закисную форму. Это также подтверждается фактическими данными. Таким образом, гипотеза А. Н. Орлова и Г. И. Бушинского не может считаться универсальной и требует существенного дополнения.

Таблица 30

Содержание  $P_2O_5$  в торфах и торфообразователях, % на сухой вес

Торф	$P_2O_5$	Растение	$P_2O_5$
Древесный	0,12	Древесные	0,40
		в том числе листья	0,81
Осоковый	0,10	Осока	0,34
Тростниковый	0,14	Тростник	0,22

На первый взгляд кажется вполне правдоподобным предположение о связи торфовиванитов с процессом оторфования болотных растений. В пересчете на сухой вес последние содержат в 2—5 раз больше  $P_2O_5$ , чем соответствующие виды торфа (табл. 30). Если учесть, что при образовании торфа разлагается 50—70% растительной массы, то различия будут еще более существенными. Именно эта видимая контрастность по фосфору дала основание некоторым исследователям (Пухнер, 1929; Потонье, 1934) считать растение источником фосфора при образовании торфовиванитов.

Исследование биопродуктивности и биологического круговорота элементов заставляет не согласиться с такой точкой зрения. Прежде всего живые растения требовательны к фосфору и поглощают его в первую очередь из отмершей растительной массы. Элемент, следовательно, будет все время стремиться к нахождению в жизнедеятельном слое болота. Выход его из биологического круговорота, например, для тростниковых ассоциаций может быть приблизительно оценен с использованием данных К. Фнала и др. (1968) и выражается величиной 4,5%. Это значит, что из 72 кг/га  $P_2O_5$ , поглощаемых болотными тростниковыми сообществами в течение года, почти 69 кг вовлекается в новый биологический цикл и лишь немногим более 3 кг/га захороняется в торфе (принимая скорость

торфообразования 1 мм/год). Выход минеральных элементов из биологического круговорота восполняется на низинных торфяниках дополнительным их привносом через грунтовые и паводковые воды, наилки и атмосферные осадки. В случае, когда наилки связаны с породами, обогащенными фосфором, на поверхность торфяника может поступать количество элемента, превышающее его убыль за счет торфообразования. Переходя в раствор и распределяясь в торфе, избыточный фосфор в дальнейшем концентрируется в виде новообразований вивианита. По-видимому, таково происхождение фосфатов железа в прирусловой полосе, где в течение года чередуются режим переувлажнения и наилиния с режимом межени и сброса болотом избыточной влаги.

Близкие к описанным условия создаются также у зарастающих стариц и любых понижений, которые являются местными коллекторами болотных вод. При незначительном поступлении фосфора вместо вивианита могут образовываться почти мономинеральные сидериты (Krusch, 1922).

В современных торфяниках фосфор животных организмов вряд ли способен обеспечить концентрации, приводящие к значительному накоплению фосфатов железа. Случаи замещения вивианитом костных остатков, вероятно, следует рассматривать как процесс, начало которого вызвано появлением центров кристаллизации на участках костной ткани, богатых фосфором. Фактором минералообразования при этом является не столько привнос фосфора, сколько железа.

Труднее объяснить подобными круговыми процессами образование вивианитовых залежей, имеющих форму жил и штоков, корни которых уходят к минеральному ложу болот (Орлов, 1939). Нами такие случаи не были встречены. Возможно, что здесь грунтовые воды действительно были каким-то образом обогащены фосфором (например, вследствие повышения парциального давления  $\text{CO}_2$  и соответствующего понижения величины рН). Однако не следует сбрасывать со счета и так называемые водные жилы и водные интрузии, столь хорошо изученные и описанные И. Д. Богдановской-Гиенэф (1969). Источником их питания могут быть как водоносные горизонты минеральных грунтов, так и более высокие части самого торфяника, а следовательно, и разный по своей природе источник фосфора.

Наконец, наличие фосфатов железа в плотных гумусированных старичных глинах (типа описанного ранее обнажения на р. Дитве) не может иначе интерпретироваться, как осаждение в самом водоеме одновременно с вмещающим осадком. Аналогами являются вивианиты в илах некоторых крупных пресноводных озер (Князева, 1954; Семенович, 1953).



Таким образом, сравнительно большой фактический материал, которым располагают авторы, позволяет относить торфовивианиты к полигенным образованиям. Основными факторами концентрации фосфатов железа в торфе являются биологическая активность болотной растительности и динамика водной массы. Основным источником фосфора служат листовые частицы, поступающие на поверхность торфяника разными путями. Роль грунтовых вод в фосфатном минералообразовании скорее косвенная и выражается главным образом в создании внутризалежного гидродинамического напора.

Авторы надеются, что материал, изложенный в книге, будет способствовать развитию разноплановых исследований геохимии фосфора (и других элементов) в болотной среде на основе оптимального сочетания фактических наблюдений, разработки и использования экспрессных и точных методов анализа природных вод и пород, а также теоретической направленности процессов растворения и минералообразования, опираясь на законы физической химии.

## ЛИТЕРАТУРА

- Агрохимическая характеристика основных типов почв СССР. М., «Наука», 1974.
- Андреанов К. С., Смирнов А. И. К вопросу о генезисе вивианита. ДАН СССР, т. 16, 1937.
- Аскинази Д. Л. О формах поглощения  $P_2O_5$  в почвах в связи с ее доступностью растениям. Химизация соц. земледелия, № 1, 1941.
- Аскинази Д. Л. Фосфатный режим и известкование почв с кислой реакцией. М., Изд-во АН СССР, 1949.
- Аскинази Д. Л. О формах фосфорных соединений в почве. Сб. памяти акад. Д. Н. Прянишникова. М., АН СССР, 1950.
- Базилевич Н. И. Геохимия почв содового засоления. М., «Наука», 1965.
- Богданов Ю. А., Лисицын А. П., Романкевич Е. А. Органическое вещество взвесей и донных осадков морей и океанов. В кн.: Органическое вещество современных и ископаемых осадков. М., «Наука», 1971.
- Бушинский Г. И. Условия накопления сидеритов, вивианитов и бурых железняков в болотах Белоруссии. Бюлл. Моск. общ. испыт. природы, отдел геологич., т. 21 (3), 1946.
- Бушинский Г. И. Апатит, фосфорит, вивианит. Изд-во АН СССР, 1952.
- Бушинский Г. И. Фосфаты кальция фосфоритов. В кн.: Вопросы геологии агрономических руд. М., Изд-во АН СССР, 1956.
- Богдановская-Гиенэф И. Д. Закономерности формирования сфагновых болот верхового типа. Л., «Наука», 1969.
- Ван-Везер. Фосфор и его соединения. М., ИЛ, 1962.
- Вильямс В. Р. Почвоведение. М., Сельхозгиз, 1949.
- Виноградов А. П. Поиски рудных месторождений по растениям и почвам. Тр. биогеохим. лаб. АН СССР, вып. 10, 1954.
- Виноградов А. П. Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах. М., Изд-во АН СССР, 1957.
- Виноградов А. П. Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры. Геохимия, № 7, 1962.
- Властова Н. В. Торфяные болота Сахалина. М., Изд-во АН СССР, 1960.



Вознюк С. П., Трусковецкий Р. С. Фосфор в целинных торфяных почвах Полесья и лесостепи Украины. Тр. Харьковского с.-х. института, 87/124, 1970.

Гаврилова А. М., Шимко Н. А. Количество органофосфатов и фосфатная активность в некоторых почвах БССР. Изв. АН БССР, сер. биол. н., № 6, 1969.

Гаррелс Р. М., Крайст Ч. Л. Растворы, минералы, равновесия. М., «Мир», 1968.

Геохимические провинции покровных отложений БССР. Минск, «Наука и техника», 1969.

Гинзбург К. Е. О поглощении фосфора гидратами окисей железа и алюминия и почвами. ДАН СССР, т. 126, № 3, 1959.

Гинзбург К. Е. Определение общего содержания минеральных и органических фосфатов почвы. Агрохимия, № 5, 1969.

Гинзбург К. Е., Лебедева Л. С. Методы определения минеральных форм фосфатов почвы. Агрохимия, № 1, 1971.

Гинзбург К. Е., Лебедева Л. С., Артамонова Л. Ф. Применение радиоизотопов фосфора ( $P^{32}$ ) для разработки методов определения различных форм фосфатов почвы. Тр. X Междунар. конгресса почвоведов, т. IV, комиссия IV. М., «Наука», 1974.

Гладковский А. К., Шарова А. К. К вопросу о минералогическом составе нижнемеловых бокситов СССР. ДАН СССР, т. 89, № 1, 1953.

Голенчик И. З. Торфовивианиты и их использование. Минск, 1949.

Горецкий Г. И. Аллювиальная летопись великого Пра-Днепра. М., «Наука», 1970.

Гриндель Н. М., Зырин Н. Г. Динамика органических фосфатов в пахотном слое дерново-подзолистой почвы. Агрохимия, № 5, 1964.

Добровольский В. В. Фосфаты из современных торфяных отложений Центрально-Русской лесостепи. Тр. минералог. музея АН СССР, вып. 8, 1957.

Добровольский В. В. Гипергенез четвертичного периода. М., «Недра», 1966.

Докунин М. В., Беляева А. И. Краткий отчет об экскурсии в район Ленинского канала Могилевского округа Шкловского района. Записки Белорусск. гос. ин-та сельского и лесного хоз-ва, вып. 4, 1925.

Доминиковский Ф. Н. Распространение вивианита в Белоруссии. Природа, № 8, 1934.

Донских И. Н. Формы аккумуляции фосфора в торфяных почвах Северо-Запада. Записки ЛСХИ. Гумус и почвообразование, т. 117, вып. 1. Л., 1968.

Драверт Т. Д. Минералы кайнозойских отложений Обье-Иртышского бассейна. Изв. Зап.-Сибирск. отд. Русск. географ. об-ва, т. V, 1925.

Дружинин И. Г., Исаев Д. И. Торфяные месторождения Киргизской ССР. В кн.: Сборник статей по изучению торфяного фонда, вып. 2. М., 1957.

Жуховицкая А. Л., Соколовская А. А. Полевой метод оп-

ределения фосфора в природных водах. Изв. АН БССР, серия химич. наук, № 5, 1973.

Зайцев А. И. О баргузинском железном фосфате. ДАН СССР, сер. А, 1928.

Замятина В. Б. Фосфорная кислота, связанная с органическим веществом почвы. Вестник с.-х. наук, удобрение, № 1, 1941.

Зарицкий П. В. Минералогия и геохимия диагенеза угленосных отложений, ч. I. Харьков, Изд-во Харьковского университета, 1970.

Иванов С. Н. Физико-химический режим фосфатов торфов и дерново-подзолистых почв. Минск, Сельхозгиз, 1962.

Иванов С. Н., Столярова Т. Ф. Физико-химический режим фосфатов в дерново-подзолистых почвах, различных по окультуренности и плодородию. Почвоведение, № 2, 1973.

Иванов С. Н. Содержание в почвах фосфора и применение фосфорных удобрений. В кн.: Почвы Белорусской ССР. «Урожай». Минск, 1974.

Илялетдинов А. Н. Биологическая мобилизация минеральных соединений. Алма-Ата, «Наука», 1966.

Каган Ц. А., Гельфер Е. А. Характеристика гумусовых веществ некоторых водоемов Полесья. В кн.: Труды комплексной экспедиции по изучению водоемов Полесья. Минск, Изд-во БГУ им. Ленина, 1956.

Казаков Е. И. Поглощение фосфорной кислоты болотными почвами. Почвоведение, № 4, 1934.

Карпов И. К., Кашик С. А., Пампуро В. Д. Константы веществ для термодинамических расчетов в геохимии и петрологии. М., «Наука», 1968.

Кизельштейн Л. Я. Образование конкреций сульфидов железа в угольных пластах. Литология и полезные ископаемые, № 2, 1974.

Ковалев В. А., Генералова В. А. Модельное изучение образования виванита на основе железогумусовых комплексов. Геохимия, № 8, 1974.

Ковалев В. А., Жуховицкая А. Л. Геохимическая характеристика вод основных болотных районов Белоруссии. В кн.: Физико-химические, геохимические и микробиологические процессы мелиорированных почв Полесья. Минск, 1974.

Ковда В. А. Основы учения о почвах, кн. 1. М., «Наука», 1973.

Колосова Нат. Н. и Колосова Н. Н. Биогенные элементы и их сток в р. Волге у г. Куйбышева до ее зарегулирования (1951—1954). Гидрохим. материалы, т. XXXI, 1961.

Кораблева Л. И., Аркасова Т. А. Фосфорный режим почв поймы р. Оки. Почвоведение, № 4, 1963.

Князева Л. М. Осадкообразование в озерах влажной зоны СССР. Южный Байкал. В кн.: Образование осадков в современных водоемах. М., Изд-во АН СССР, 1954.

Кретович В. Л. Основы биохимии растений. М., «Высшая школа», 1961.

Крештапова В. Н., Стариченков И. П., Казаков И. И.



Гидрогеологические и геохимические особенности торфяных месторождений Вятско-Камской низины. В кн.: Исследование торфа и торфяных месторождений. М., 1972.

Кротов Б. П. О месторождениях вивианита и о характере включающих его глин в Казанском крае. Записки Российского минер. об-ва, т. III, вып. 2, 1924.

Лаптева О. Н. О зависимости окислительно-восстановительного потенциала раствора, содержащего феррит-ферро-ионы, от значения рН. ЖПХ, т. 31, вып. 8, 1958.

Латимер В. М. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. М., ИЛ, 1954.

Левина Ф. Я. Современные процессы заболачивания и торфяники Ферганской долины. Ботанич. журнал, № 5, т. 29, 1944.

Левков Э. А., Матвеев А. В., Махнач Н. А. Геология антропогена Белоруссии. Минск, «Наука и техника», 1973.

Лесняк В. Ф., Ясинская А. А., Тымчишин Я. Д. Вивианит западных областей УССР. Вопр. минер. осадочн. образ., кн. 6. Львов, Изд-во Львовского университета, 1961.

Литвиненко А. У., Дроздов Г. М. О гипергенном магнетите из коры выветривания ультраосновных пород Среднего Приднпровья. ДАН СССР, т. 145, № 2, 1962.

Лукашев К. И., Ковалев В. А. Некоторые особенности минералого-геохимической системы железа в современных торфяниках. ДАН СССР, т. 187, № 6, 1969.

Лукашев К. И., Ковалев В. А., Жуховицкая А. Л., Хомич А. А., Генералова В. А. Геохимия озерно-болотного литогенеза. Минск, «Наука и техника», 1971.

Лукашев К. И., Ковалев В. А., Жуховицкая А. Л., Генералова В. А., Соколовская А. А. Формы и динамика серы в торфах и осадках озер Белоруссии. Литология и полезные ископаемые, № 3, 1972.

Малюга Д. П. Биогеохимический метод поисков рудных месторождений. М., Изд-во АН СССР, 1963.

Маркевич С. В. Наличие валового, минерального и органических форм фосфатов в дерново-подзолистых почвах. Изв. АН БССР, сер. биол. наук, № 3, 1958.

Международный десятый конгресс почвоведов. Труды, т. IV, комиссия IV. Фосфатный режим почв. М., «Наука», 1974.

Мельник Ю. П. Термодинамические константы для анализа условий образования железных руд. Киев, «Наукова думка», 1972.

Мельник Ю. П. Физико-химические условия образования докембрийских железистых кварцитов. Киев, «Наукова думка», 1973.

Минкина Ц. И. Высокочольные (минерализованные) торфяные залежи, их генезис и особенности стратиграфии. Тр. Института торфа АН БССР, т. 3. Минск, 1954.

Минкина Ц. И. Торфяные месторождения с карбонатом кальция в залежи. Тр. Ин-та геологии Латвийской ССР, т. 9, 1963.

Михайлов А. С. Расчет свободных энергий образования и произведений растворимости некоторых фосфатов группы апатита. ЖФХ, т. 41, № 4, 1967.

Михайлов А. С. Система  $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$  при нормальных условиях. Геохимия, № 7, 1968.

Михайлов А. С. О физико-химическом механизме формирования фосфоритов в карбонатных бассейнах. Тр. геологич. ин-та, вып. 29. Казань, 1971.

Наумов Г. Б. Развитие физико-химических теорий геологических процессов. Советская геология, № 4, 1974.

Наумов Г. Б., Рыженко Б. Н., Ходаковский И. Л. Справочник термодинамических величин (для геологов). М., Атомиздат, 1971.

Наумова А. Н. Минерализация фосфор-органических соединений ризосферными и почвенными бактериями. Тр. Ин-та микробиологии АН СССР, вып. 11, 1961.

Некрасов Б. В. Курс общей химии. Госхимиздат, 1948.

Николаев В. А. Торфовивианиты, где и как их искать. Новосибирск, 1947.

Никонов М. Н. Торфяные месторождения Казахстана и их использование. В кн.: Максимально развивать местное топливо. М.—Л., Гостоптехиздат, 1943.

Никонов М. Н. Происхождение и состав золы торфов лесной зоны. Тр. Института леса АН СССР, 26, 1955.

Орлов А. Н. Результаты исследований вивианитов в БССР. Тр. ЦТОС, т. 7, 1939.

Павлихина А. В., Поддубный Н. Н. Кинетика сорбции и изотопный обмен фосфатов в пахотных дерново-подзолистых почвах Московской области. Докл. Моск. с.-х. акад. им. Тимирязева, вып. 154, 1969.

Переверзев В. Н., Алексеева Н. С. Поглощение Р болотными почвами Мурманской обл. Почвоведение, № 11, 1965.

Перельман А. И. Геохимия элементов в зоне гипергенеза. М., «Недра», 1972.

Поваркова С. С., Раковский В. Е. О химическом составе растений-сапротелеобразователей. В кн.: Химия и генезис торфа и сапротелей. Минск, Изд-во АН БССР, 1962.

Полинг Л. Общая химия. М., «Мир», 1974.

Попов С. П. Минералы рудных пластов Керченского и Таманского полуостровов. Тр. геологич. музея Акад. наук, № 4, вып. 7, 1910.

Попов С. П. О керченитах. Изв. геологич. комиссии, 48, № 10, 1929.

Попов С. П. Минералогия Крыма. Изв. АН СССР, 1938.

Потонье Г. Происхождение каменного угля и других каустобиолитов. ОНТИ, 1934.

Почвы Белорусской ССР. Минск, «Урожай», 1974.

Прозоров Ю. С. Болота нижнеамурских низменностей. «Наука», СО, 1974.

Пухнер Г. Торф. М., «Новая деревня», 1929.

Пьявченко Н. И. Агрохимические свойства торфяников среднерусской лесостепи. Тр. Ин-та леса АН СССР, 26, 1955.



Пьявченко Н. И. Торфяники Русской лесостепи. М., Изд-во АН СССР, 1968.

Рудаков К. И. Восстановление минеральных фосфатов биологическим путем. Сообщение 1. Вестник бактериолого-агрономической станции, № 24, 1926.

Рудаков К. И. Восстановление минеральных фосфатов биологическим путем. Сообщение 2. Вестник бактериально-агрономической станции, № 25, 1928.

Сахобиддинов С. С. Торфяные месторождения Узбекистана и их использование. В кн.: Сборник статей по изучению торфяного фонда, вып. 2. М., 1957.

Семенович Н. И. О нахождении вивинита в озере Муола-Ярви. Тр. лабор. озероведения АН СССР, т. II, 1953.

Сивко Т. Н. Гидрохимические особенности среднего течения реки Припять и ее притоков. В кн.: Труды комплексной экспедиции по изучению водоемов Полесья. Минск, Изд-во БГУ им. Ленина, 1956.

Сидоренко А. В. Находка пицита в керченских железных рудах. ДАН СССР, т. 43, № 6, 1944.

Скопинцев Б. А., Тимофеева С. Н., Даниленко А. Ф., Соколова М. В. Органическое вещество в воде Черного моря и его минеральные производные. В кн.: Органическое вещество современных и ископаемых осадков. М., «Наука», 1971.

Скрынникова И. Н. Торфяные почвы. В кн.: Агрохимическая характеристика основных типов почв СССР. М., «Наука», 1974.

Смиренский А. А. К вопросу о влиянии зональных и локальных факторов на характер болот Казахстана. Пробл. физич. географ., вып. 12, 1946.

Смиренский А. А. Болота северного Казахстана. Вопросы географии, сб. 26, 1951.

Смирнова З. Г., Илларионов В. В., Вольфович С. И. Теплоты образования фторapatита, гидроксилapatита и трикальцийфосфатов ( $\alpha$ - и  $\beta$ -модификаций). Журнал неорг. химии, 7, вып. 8, 1962.

Соболев А. М. Распространение, образование и использование фитина у высших растений. В кн.: Успехи биологической химии, т. 4, 1962.

Сойер В. Г., Семенов А. Д. Фотохимическая деструкция органических веществ при определении фосфора в поверхностных пресных водах. Гидрохим. материалы, т. I (50), 1969.

Сокол В. А., Рохленко Д. А., Бромберг А. В. О механизме образования окиси железа с частицами сферической формы. ЖПХ, т. 43, вып. 9, 1970.

Соколов Д. Ф. О наличии некоторых органических соединений фосфора в почвах. Почвоведение, № 8, 1948.

Тайсаев Т. Т. Геохимические ландшафты и районирование Витимского плоскогорья по условиям геохимических поисков. Автореферат кандидат. диссертации. Иркутск, 1974.

Тараканова Е. И. К вопросу о вивинитах Зауралья. Литология и полезные ископаемые, № 4, 1966.

- Тимофеев В. М. Геология и полезные ископаемые Крыма. Тр. 1-й Карельской геолого-разв. конференции, 1939.
- Томмэ М. Ф., Ксанфопуло О. И., Сементовская Н. М. Минеральный состав кормов СССР. М., Сельхозгиз, 1948.
- Тюлин А. Ф., Маломасова Т. А. О коллоидно-химическом поглощении фосфорной кислоты почвами. Почвоведение, № 6, 1952.
- Тюльпанов А. И., Борисов И. А., Благутин В. И. Краткий справочник рек и водоемов БССР. Минск, 1948.
- Унифицированные методы анализа вод. М., «Химия», 1971.
- Фокин А. Д. Изучение кинетики сорбции фосфата почвами в статических условиях методом радиоактивных индикаторов. Докл. ТСХА, вып. 89, 1963.
- Фокин А. Д., Аргунова В. А. Исследование миграции фосфора в подзолистой почве. Почвоведение, № 4, 1974.
- Фиала К., Дикнова Д., Квет Я., Свобода И. Методы оценки продукции корневищ и корней в тростниковых сообществах. В кн.: Методы изучения продуктивности корневых систем и организмов ризосферы. Международный симпозиум СССР, 1968.
- Фокин А. Д., Синха М. К. Связывание фосфата гумусовыми веществами почв. Изв. Тимирязевск. с.-х. акад., № 4, 1969.
- Фокин А. Д., Синха М. К. Исследование растворимых фосфоргумусовых соединений почв. В кн.: Метод изотопн. индикат. в научн. исслед. и в пром. производстве. М., Атомиздат, 1971.
- Хатчинсон Д. Лимнология. М., 1969.
- Хейфец Д. М. Состав и свойства фосфатов железа, получаемых при различных условиях осаждения. Химизация социалистического земледелия, № 5, 1936.
- Хейфец Д. М. Методика определения и содержание минеральных и органических соединений фосфора в некоторых почвах Советского Союза. Почвоведение, № 2, 1948.
- Хорн Р. Морская химия (структура воды и химия гидросферы). М., «Мир», 1972.
- Чиркова Р. А., Илялетдинов А. Н. Превращения фосфора в почвах, используемых под культуру затопляемого риса в южном Казахстане. В кн.: Природа почв рисовых полей. Алма-Ата, «Наука», 1969.
- Чухров Ф. В., Ермилова Л. П. Новые данные о керченитах. В кн.: Вопросы геохимии и минералогии. М., Изд-во АН СССР, 1956.
- Шконде Э. И. Агрохимические свойства и плодородие черноземов. В кн.: Агрохимическая характеристика основных типов почв СССР. М., «Наука», 1974.
- Шнюков Е. Ф., Науменко П. И. Киммерийские железные руды вдавленных синклиналей Керченского полуострова. «Крым», 1964.
- Шрайбер Г. Минеральные включения в болотных почвах. Вестн. торфяного дела, № 4, 1920.
- Якушко О. Ф. Белорусское Поозерье. Минск, «Высшая школа», 1971.
- Arden T. V. The solubility products of ferrous and ferrosic hydroxides. J. of the chemical Society, N 3, 1950.



Augustinus P. G. E. F., Slager S. Soil formation in swamp soils of the coastal fringe of Surinam. *Geoderma*, 6, N 3, 1971.

Bache B. W. Aluminium and iron phosphate studie relating to soils. *Soil Sci.*, v. 15, N 1, 110, 1964.

Van Bemmelen J. M. Über das Vorkommen die Zusammensetzung und die Bildung von Eisenanhäufungen in und unter Mooren *Zeitschrift für Anorganische Chemie*, 22, 1900.

Bülow K. Entstehung der alluvialen Eisenerzlagerstätten Mecklenburgs. *Archiv für Zagerstättenforschung*, N 79, 1949.

Chang S., Jackson M. Fractionation of soil phosphorus. *Soil Sci.*, v. 84, N 2, 1957.

Clarke F. W. The data of geochemistry. «*Bull. U. S. geol. Surv.*», 5, 1924.

Eanes, Gillesen Posner. Intermediate states in the precipitation of hydroxylapatite. *Nature*, N 208, 1965.

Egan E. P. et al. *J. J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951.

Egan E. P., Wakefield Z. T., Luff B. R. Low temperature heat capacity, entrap and heat formation of crystalline and colloidal ferric phosphate dihydrate. *The Journ. of Physical chemistry*, v. 65, N 7, 1961.

Feitknecht W. *Z. Electrochem.*, 63, 1, 1959.

Freise F. W. Bildung von Erzlagerstätten in seen. *Chem. Erde*, Bd. 8, 1933.

Freise F. W. Untersuchungen am Schlick der Mangroveküste Brasiliens. *Chem. Erde*, Bd. 11, H. 3, 1937.

Freyberg B. Die Bodenschätze des staates Minas Geraes Brasilien, 1933.

Gaertner A. Über Vivianit und Eisenspat in mecklenburgischen Mooren. *Archiv des Vereins der Freunde der Naturgeschichte in Mecklenburg*, 51, 1897.

Goldberg E. D. Chemistry in the Oceans. In *Oceanography*, edited by M. Sears Washington. D. C. Am. Assoc. Advanc. Sci., 67, 1961.

Gottschal A. J. Heat of formation of hydroxy-fluor-and chlorapatites. *J. S. African Chem. Lust.*, 11, 1958.

Grasshoff K. Über eine Methode zur automatischen Bestimmung. Von Gesamtphosphat in Meer-wasser durch Aufschluß mit ultravioletten Licht. *Analyt. chemie*, Bd. 220, N 2, 1966.

Griffin R. A. and Jurinak J. J. The Interaction of phosphate with calcite. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, v. 37, N 6, 1973.

Griffin R. A. and Jurinak J. J. Kinetics of the Phosphate Interaction with calcite. *Soil Sci. Amer. Proc.*, v. 38, N 1, 1974.

Hance R. J., Anderson G. A comparative study of methods of estimating soil organic phosphate. *Soil Sci.*, v. 13, 1962.

Hance R. J. and Anderson G. Extraction and estimation of soil phospholipids. *Soil Sci.*, v. 96, N 3, 1963.

Harter Robert D. Phosphorus adsorption sites in soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 33, N 4, 1969.

Jackman R. H. and Blacu C. A. Solubility of Iron, Aluminum, Calcium and Magnesium Inositol Phosphates at Different pH Values. *Soil Sci.*, v. 72, N 3, 1951.

Jellinek H. H. G. On the equilibria of silver and lead, silver and bismuth and bismuth and lead with their fluorides at 200 °C. *Trans. Faraday Soc.*, 40, N 266, pt. 4, 1944.

Juo S. R. a. Boyd G. Ellis. Chemical and Physical Properties of Iron and Aluminum Phosphates and Their Relation to Phosphorus Availability. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, v. 32, N 2, 1968.

Kukuk P. *Geologie des Niederrheinisch-westfälischen Steinkohlengebietes*. Berlin, 1938.

Krusch P. Weis-Eisenerz und Raseneisenteinerz. *Stahl und Eisen*, Bd. 52, N 7, 1932.

Krusch P. Über das Vorkommen und die Entstehung des Weis-Eisenerzes, eines neuen bauwürdigen Eisenrohstoffes. *Stahl u. Eisen*, Bd. 42, N 46, 1922.

Levesgue M., Schnitzer M. Organo-metallic interactions in soils: 6. Preparation and properties of fulvic acid-metal phosphates. *J. Soil Sci.*, v. 103, N 3, 1967.

Lévesque M. Characterization of model and soil organic matter metal-phosphate complexes. *Can. J. Soil Sci.*, v. 49, 1969.

Lieleniewski S. O wiwianitach bagiennych nizu polskiego. *Arch. Min. Tow. Nauk. Warsz.*, t. XY, 1939.

Lopez-Hernandez D., Burnham C. P. Phosphate adsorption by organic soils in Britain. *Transactions of the 10-th International congress of soil science*. M., «Hayka», 1974.

McKercher R. B. Studies on soil organic phosphorus. 9-th international congress of soil science. *Transactions*, Adelaide, Australia, v. 3, 1968.

Moor E. S., Meynard J. E. Solution, transportation, and precipitation of iron and silica. *Econ. Geol.*, v. 24, 1929.

Mareno E. C., Brown W. E., Osborn G. Stability of Dicalcium Phosphate Digydrate in Aqueous Solutions and Solubility of Octocalcium Phosphate. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, v. 24, N 2, 1960.

Moyer J. R., Thomas R. Z. Organic phosphorus and inositol phosphates in molecular size fractions of a soil organic matter extract. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 34, N 1, 1970.

Nriagu J. O. Stability of vivianite and ion-pair formation in the system  $Fe_3(PO_4)_2-H_3PO_4-H_2O$ . *Geochim. et Cosmochim. Acta*, v. 36, 1972.

Oades J. M. The nature and distribution of iron compounds in soil. *Soil and fertilizers*, 26, 2, 1963.

Odum H. T. Dissolved phosphorus in Florida waters. «*Rep. Fla. geol. Surv.*», 9, 1953.

Ohle W. Chemische und physikalische Untersuchungen norddeutscher Seen. «*Arch. Hydrobiol.*», 26, 1934.

Puustjärvi V. The precipitation of iron in peat soils. *Acta Agralia Fennica*, 1952.



Ramann E. Organogene Ablagerungen der Jetztzeit. Neues Jahrb. f. mineralogie, Geologie und Paleontologie 10, Beilageband, 1895.

Rigler F. H. Limnol. Oceanog., 9, 1964.

Rosengvist J. Th. The formation of vivianite in holocene clay sediments. Lithos, 3, N 4, 1970.

Segelen P. Le fer dans le sol. Paris, O. R. S. T. O. M., 1964.

Shimazani I., Jsono K. Mineralogy of some lateritic ores from Sebucu island, Indonesia. Bull. Geol. serv. Japan, v. 15, N 8, 1964.

Singer P. C. Anaerobic control of phosphate by ferrous iron. Presented at the 43rd Ann. Conf., Water Pollub. Control. Fed., Boston, Mass. 1970.

Singh R. N., Shinha H., Sahi B. P. Fractionation of soil inorganic phosphorus. J. Indian Soc. Soil Sci., 16, N 4, 1968.

Sillen L. G., Martell A. E. Stability constants of metal-ion complexes. Chem. Soc., London, 1964.

Stumm W. and Lesclie J. O. Phosphate exchange with sediments; its role in productivity of surface waters. Proc. Fifth International water pollution research conf. (San Francisco). Pergamon Press., 1971.

Stumm W., Morgan J. J. Aquatic Chemistry. New York—London—Sydney—Toronto, 1970.

Turekian K. K., Wedepohl K. H. Distribution of the elements in some major units of Earth Crust. Bull. Geol. Soc. America, 72, 1962.

Weber C. A. Über die Vegetation und Entstehung des Hochmoors von Augstumal im Nemeldeeta mit Vergleichenden Ausblicken auf andere Hochmoore der Erde. Berlin, 1902.

Weir C. C., Soper R. J. Interaction of phosphates with ferric organic complexes. Canad. J. Soil Sci., 43, N 2, 1963.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
-------------	---

### Глава первая

Химические свойства фосфора	5
Фосфор в почвах	10
Фосфор в речных, озерных и морских водах	16

### Глава вторая

Фосфор в торфах	22
Фосфор в водах торфяников	29
Фосфатно-железистая минерализация в торфяниках	41
Территориальная распространенность вивианита	41
Особенности залегания и форма залежей	45
Минеральный состав фосфатов железа	63

### Глава третья

Фосфатно-кальциевое равновесие в грунтовых водах	82
Термодинамический анализ фосфатно-железистой минерализации современных торфяников	95
Минеральные равновесия в восстановительной обстановке без $H_2S$	104
Минеральные равновесия в восстановительной обстановке при наличии $H_2S$	110
Минеральные равновесия в обстановке умеренного и сильного проявления процессов окисления	116
Взаимодействие фосфатно-кальциевой и фосфатно-железистой систем	120
Заключение	127
Литература	132



Ковалев В. А., Жуховицкая А. Л.

К 56 Фосфор в болотной среде (геохимические аспекты).  
Мн., «Наука и техника», 1976.

144 с. с ил.

Книга является сжатым, но разноплановым обобщением материала по фосфору — одному из наиболее типичных и интересных элементов современных торфяников вообще и торфяно-болотных почв в частности. Характеризуются химические свойства фосфора, содержание и формы связи в почвах и горных породах, речных, озерных и морских водах. Особое внимание уделяется болотным ландшафтам.

Подробно рассмотрены условия равновесия минеральных систем в обстановках пресноводных (внутриконтинентальных) и осолоненных (приморских) болот. В заключение рассмотрены вопросы генезиса болотных фосфатов.— Список лит.: 190 назв.

20805—051  
К ————— 97—76  
1816—76

552

ВАЛЕНТИН АФАНАСЬЕВИЧ КОВАЛЕВ  
АДЕЛАИДА ЛЬВОВНА ЖУХОВИЦКАЯ  
**Фосфор в болотной среде**

---

Редактор И. А. Шарафанович  
Художник А. А. Сивоконь  
Художественный редактор Л. И. Усачев  
Технический редактор И. В. Волоханович  
Корректор Н. Г. Баранова

Печатается по постановлению РИСО АН БССР.  
АТ 17065. Сдано в набор 11.III 1976 г. Подписано в печать 10.V 1976 г. Бумага тип. № 1. Формат 60×90<sup>1/16</sup>.  
Печ. листов 9,0+0,25 п. л. накидка на мелов. бумаге.  
Уч.-изд. листов 8,3. Изд. заказ 177. Тип. заказ 365.  
Тираж 1000 экз. Цена 84 коп.

Издательство «Наука и техника». Минск, Ленинский проспект, 68. Типография им. Франциска (Георгия) Скорины издательства «Наука и техника» АН БССР и Госкомитета СМ БССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. Минск, Ленинский проспект, 68.



84 к.

1650