
О НЕКОТОРЫХ ЭЛЕМЕНТАХ МЕХАНИЗМА ФОСФАТИЗАЦИИ ОСАДКОВ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ ФОСФОРИТОВ ОКИНО-ХУБСУГУЛЬСКОГО БАССЕЙНА (ОХБ)

**А.Ф. Георгиевский, Е.В. Карелина,
В.М. Бугина, В.Е. Марков**

Кафедра месторождений полезных
ископаемых и их разведки
Инженерный факультет
Российский университет дружбы народов
ул. Орджоникидзе, 3, Москва, Россия, 115419

Показано влияние на петрографические особенности фосфоритов Окино-Хубсугульского бассейна параметров исходных осадков, при фосфатизации которых они образовались. Установлен многоактный характер этого процесса.

Ключевые слова: фосфориты слойковые «афанитовые», микроконкреции, органическое вещество, сульфат-редукция, фосфатизация.

Окино-Хубсугульский фосфоритоносный бассейн расположен в пограничных районах Монголии и Сибири. В него входят 10 месторождений, заключенных среди отложений забитской (дооднурской) свиты вендского возраста. Промышленная фосфоритная пачка резко фациально изменчива и колеблется по мощности от 10 до 120 м. Среди составляющих ее пород (доломитов, известняков, глинистых и карбонатных сланцев, фтанитов, подчиненно-песчаников) фосфориты образуют от одного до семи пластов, сложенных главным образом афанитовыми слойковыми и микроконкреционными (пеллетными) рудами. Они сформировались благодаря разнообразным процессам, которые протекали на различных этапах литогенеза, начиная от осадконакопления, кончая метаморфизмом и гипергенезом. Однако ведущим процессом здесь была раннедиагенетическая фосфотизация осадков под воздействием агрессивных иловых фосфорсодержащих вод [1; 2].

Как известно, характер диагенеза определяется количеством захороненного в осадках органического вещества (ОВ) [3]. Распад его при сульфат-редукции приводит к обогащению иловых вод фосфатами и контролирует интенсивность их перераспределения в осадках [3; 4]. Принимая во внимание раннедиагенетическую природу фосфатизации, логично ожидать существования в фосфоритах связи P_2O_5 с ОВ. В первом приближении она устанавливается при сопоставлении руд Боксонского и других месторождений Окино-Хубсугульского бассейна (ОХБ). Боксонские руды содержат 0,02—0,14% $C_{орг}$ при P_2O_5 7—22% (в среднем 8%). Для них характерны мелкие (0,1 мм) зерна фосфата, рассеянные по всему объему породы. В фосфоритах других месторождений фосфат образует преимущественно крупные лентовидные слойковые выделения, а количество $C_{орг}$ здесь увеличивается до 6,0% при массовой доле P_2O_5 от 7 до 38% (в среднем 17%). Сказанное согласуется с данными [5], из которых следует, что сульфат-редукция и связанное с ней перераспределение минеральных компонентов начинает проявляться при содержании в осадках ОВ больше 0,5%.

Взаимоотношение P_2O_5 и ОВ изучено в фосфоритах Ухагольского и Харанурского месторождений. Проанализирована корреляция P_2O_5 с остаточным и исходным ОВ. Остаточное (наблюдаемое в породах) ОВ определялось аналитическими методами. Исходное (первоначально содержащееся в осадках) ОВ рассчитывалось по методике Н.М. Страхова [6]. Результаты исследований показывают, что между P_2O_5 остаточным и исходным ОВ отсутствует корреляционная зависимость ($r_{ост} = 0,51$; $r_{исх} = 0,32$) (рис. 1). Однако это не окончательное решение вопроса. Об этом говорят данные изучения ОВ фосфоритов и связанных с ним битумных фракций. В шлифах ОВ наблюдается в дисперсно-рассеянной форме, а также в виде бесструктурных скоплений, придающих породам темно-серую и черную окраску. Очень часто оно концентрируется в фосфате, образуя хлопья, пятна, сгустки либо равномерно рассеянную сыпь. Экстракцией хлороформом и спиртобензольной смесью из ОВ выделены битумные фракции, характеристика которых приводится в табл. 1.

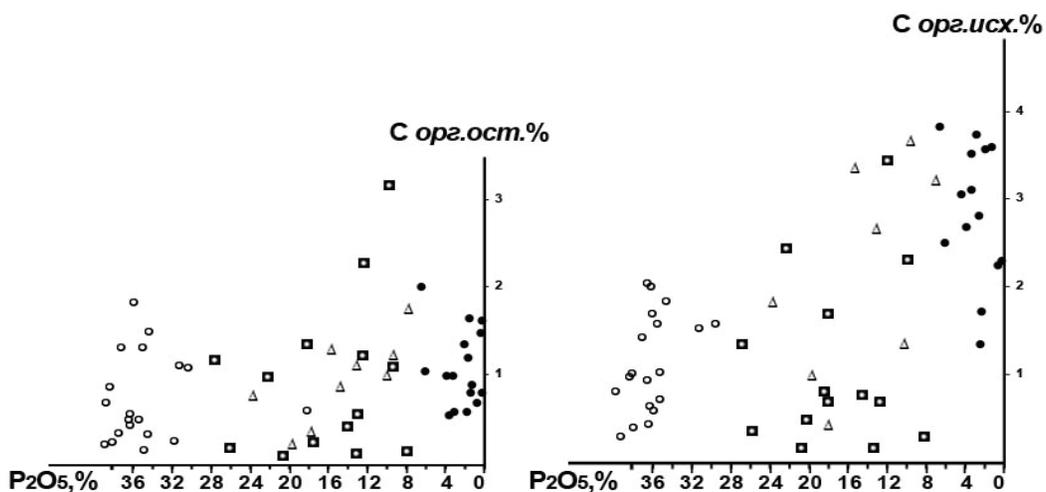


Рис. 1. Связь между P_2O_5 с остаточным и исходным $C_{орг}$ в породах месторождений ОХБ.

Условные обозначения к рис. 1, 3, 5:

● 1 △ 2 □ 3 ○ 4 + 5 ■ 6 ○ 7 — — 8

1 — **сланцы** преимущественно карбонатно-слюдисто-кремнистые и карбонатно-кремнисто-слюдистые ($P_2O_5 < 7\%$, $HO > 50\%$); **фосфориты**: 2 — преимущественно карбонатно-слюдисто-кремнистые, карбонатно-кремнисто-слюдистые «сланцевые» ($30\% > P_2O_5 > 7\%$; $HO > 15\%$); 3 — доломитовые и кремнисто-доломитовые ($30\% > P_2O_5 > 7\%$; $HO < 15\%$); 4 — мономинеральные и существенно мономинеральные ($30\% > P_2O_5$); **доломиты**: 5 — фосфоритной пачки ($P_2O_5 < 7\%$, $HO < 15\%$); 6 — дайковые породы среднего и кислого состава; 7 — поля концентраций микроэлементов; 8 — пороги чувствительности спектрального анализа

Отмечается некоторое отличие битумов фосфоритов от битумов нефтяного ряда. В частности, люминисцентным анализом установлено, что выделенные битумы, в отличие от их нефтяных разностей, дают четкий зеленый оттенок. В целом же, как можно судить по табл. 1, ОВ фосфоритов близко к сапропелевому типу.

**Характеристика органического вещества
и битумной фракции фосфоритов месторождений ОХБ**

Месторождение	№ образца	Содержание битумов, %		C _{орг}			
		Хлорбензолный (ХБ)	Спиртобензолный (СББ)				
Харанурское	189—78	0,005	0,013	0,65			
	147—78	0,014	0,016	1,03			
	10	0,003	0,011	5,97			
Ухагольское	262—75	0,014	0,016	1,04			
	83—74	0,010	0,014	0,24			
	95—74	0,013	0,018	1,00			
Элементный состав битумов фосфоритов, %							
Месторождение	№ образца	(ХБ)			(СББ)		
		N	C	H	N	C	H
Харанурское	189—78	0,72	55,94	6,26	0,79	48,32	5,44
	147—78	0,72	52,48	6,34	0,76	46,44	5,64
Ухагольское	262—75	0,41	55,43	8,93	0,41	65,43	8,93
	83—74	0,48	61,38	8,27	0,58	50,45	6,52
	95—74	0,44	62,33	8,77	0,56	58,32	6,48

Битумы изучались методом инфракрасной спектроскопии (рис. 2). В ИК-спектрах обнаружены валентные колебания C–H связей CH₂ и CH₃ групп алифатических углеводородов с частотами 2850 см⁻¹, 2925 см⁻¹, 2955 см⁻¹. Выявлены деформационные колебания C–H связей с частотами 1380 см⁻¹ и 1470 см⁻¹. Отчетливо проявлены полосы карбонатного поглощения C=O с частотами 1720 см⁻¹, 1740 см⁻¹, 1760 см⁻¹. Установлены слабые полосы в интервале 3000—3100 см⁻¹ и 1630—1650 см⁻¹, что позволяет предполагать наличие валентных N–H колебаний и амидного поглощения (рис. 2). Резко выражены полосы с частотами 1050 см⁻¹, 1100 см⁻¹, 1160 см⁻¹, которые относятся к фосфор-кислородным валентным колебаниям при двойной связи P=O. Отмечены слабые полосы 725 см⁻¹ и 960 см⁻¹, отвечающие симметричным и ассиметричным колебаниям мостиковых связей P–O–P. Методами количественной спектроскопии содержание фосфора в битумных фракциях достигает 1%.

Как показали выполненные исследования, ОВ фосфоритов относится к сапропелевому типу и в его битумной фракции установлены фосфорорганические соединения. Следовательно, ОВ связано с фосфоритообразованием, поскольку являлось, по-видимому, источником фосфора в иловых водах. Вышеотмеченное отсутствие корреляции P₂O₅ с ОВ, очевидно, объясняется разнообразием качественного состава исходного плантогенного ОВ, неравномерной его метаморфизацией и разной изначальной обогащенностью фосфором. Фосфориты формировались в восстановительной зоне диагенеза, поскольку, как показано в [7], в верхнем окисленном слое осадков P связывается гидроокисью железа в нерастворимые железосоединения. В силу этого здесь он лишен подвижности и не поступает в заметном количестве в иловые воды. Полученные данные показывают, что концентрация фосфатного вещества при образовании фосфоритов ОХБ происходила выше зоны максимальной сульфат-редукции под пленкой ожелезненных осадков. Доказательством служит установленная обратная зависимость между P₂O₅ и S_{пирит}

($r = -0,84$) (рис. 3), а также наличие в фосфоритах следов жизнедеятельности донных организмов (ходов илоедов, скопления копролитового материала, остатки строматолитов, водорослей *Obrouchevella*) (рис. 4). Об этом же говорит накопление As в фосфатном минерале и необычно низкие его содержания в пирите — основном концентрате элемента в осадочных породах (рис. 5). Последнее обстоятельство возможно, если фосфат формировался раньше пирита, что позволило ему захватить основную массу As в виде изоморфной примеси. Одновременно, отмеченные ранее следы жизнедеятельности донных организмов свидетельствует об отсутствии сероводородного заражения придонных вод и о нормальном газовом режиме бассейна фосфатонакопления.

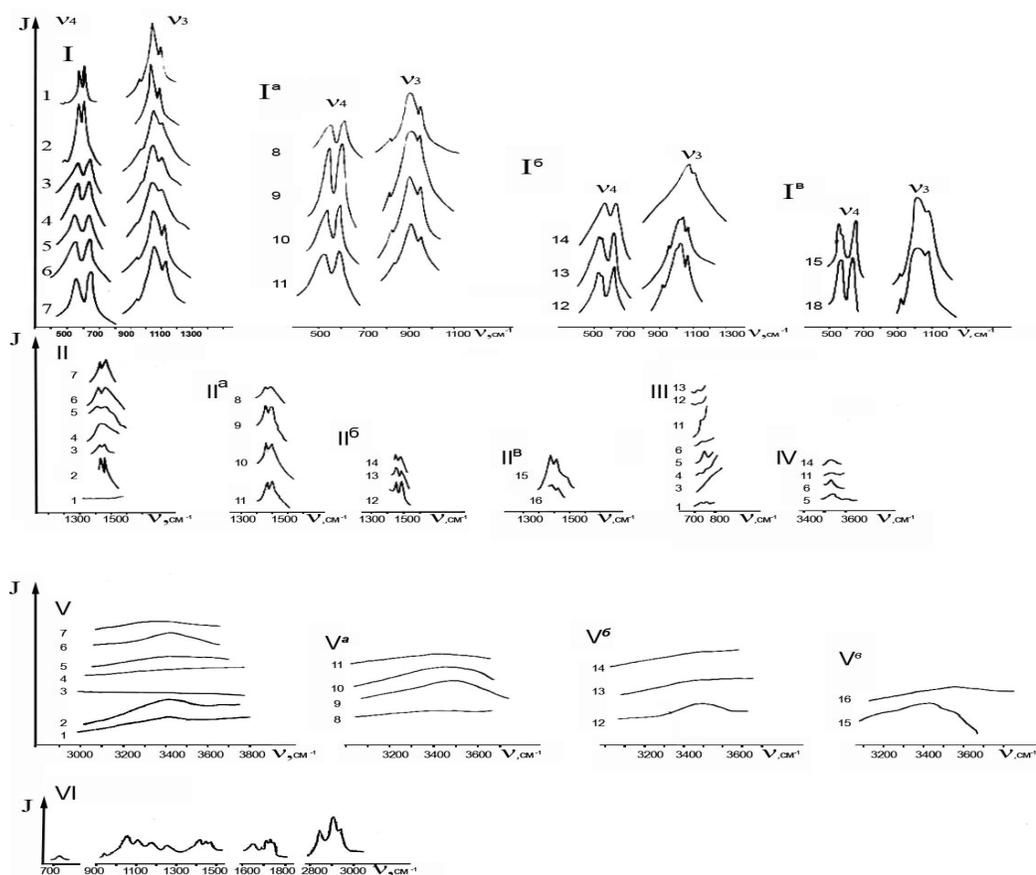


Рис. 2. ИК-спектры поглощения фосфатов (I–V) и битумных фракций органического вещества фосфоритов (VI) месторождений ОФБ:

I–I^в — ИК-спектры фосфатов в области колебаний ν_3 и ν_4 анионов (PO_4^{3-}); **II–II^в** — ИК-спектры фосфатов в области колебаний анионов (CO_3^{2-}); **III** — ИК-спектры фосфатов в области колебаний мостиковых связей Р-О-Р; **IV** — ИК-спектры фосфатов в области колебаний гидроксильных групп; **V–V^в** — ИК-спектры фосфатов в области водород-кислородных колебаний молекулы воды; **VI** — ИК-спектры битумных фракций фосфоритов.

1, 2, 5, 6, 7 — фосфориты «афанитовые»: 1 — мономинеральные, 2 — глинисто-кремнистые, 5 — глинистые, 6 — кремнисто-доломитовые, 7 — известковые; **8–11** — фосфориты микроконкреционные: 8 — глинисто-доломитовые, 9, 10 — глинисто-кварцевые, 11 — глинисто-кремнистые; **12, 13** — метаморфизованные микрокристаллические фосфориты: 12 — доломитовые, 13 — кремнистые; **15, 16** — фосфориты коры выветривания (инфильтрационно-метасоматические): 15 — глинистые, 16 — мономинеральные

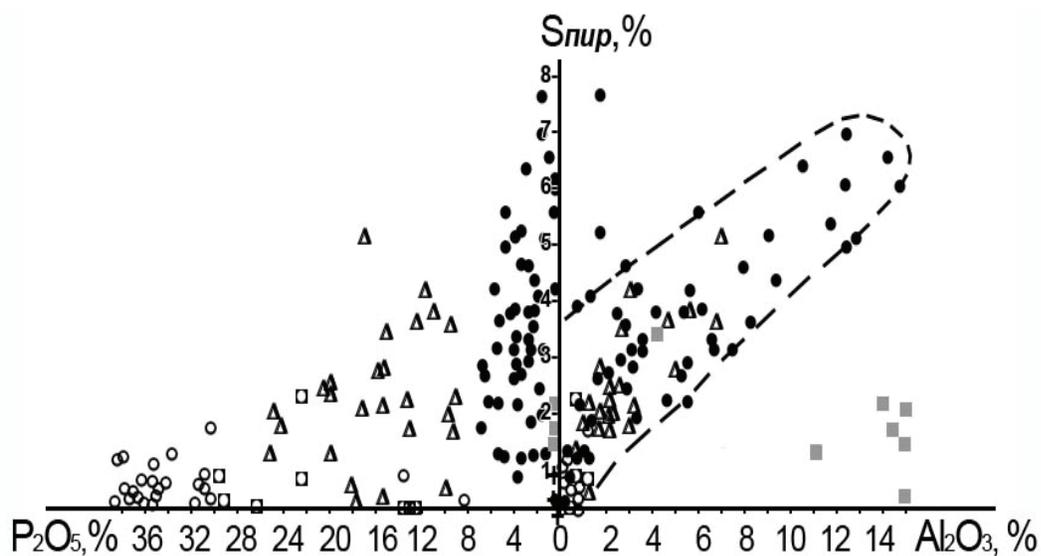
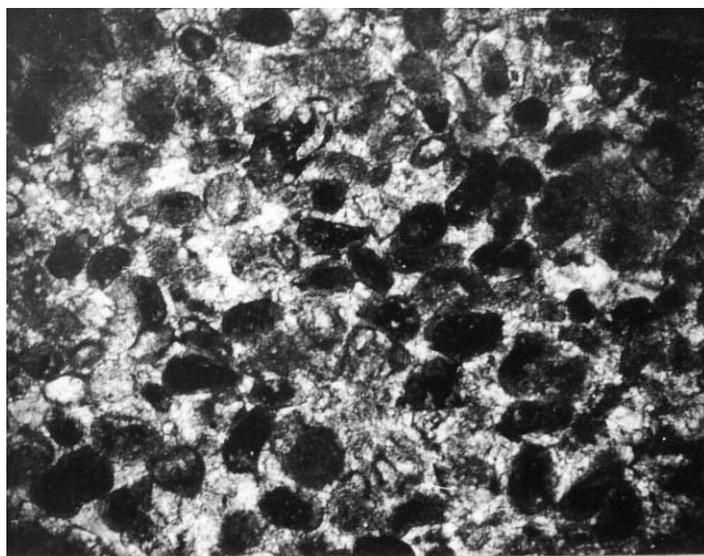


Рис. 3. Соотношение между P_2O_5 , $S_{\text{пирит}}$ и Al_2O_3 в породах месторождений ОХБ.
(Усл. обозначения см. рис. 1)



А



Б

Рис. 4. Биогенные образования в фосфоритах ОХБ:
А — строматолитовые постройки ($1/2$ и натуральной величины) (фосфат — черный)
и (Б) — доломитовые фосфотизированные онколитовые
(Ув. 57 \times ; Ник. +)

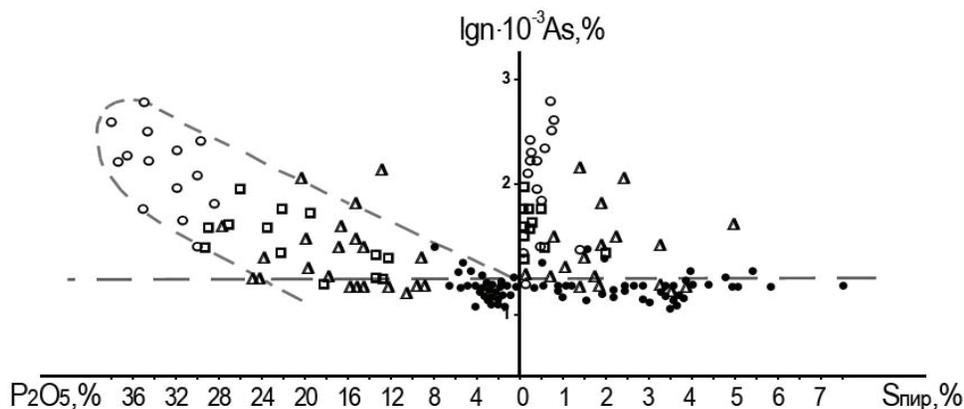


Рис. 5. Связь As с P_2O_5 и $S_{\text{пирит}}$ в породах месторождений ОХБ.

(Усл. обозначения см. рис. 1)

Петрографическими исследованиями установлена последовательность формирования фосфатных обособлений, отражающая возрастание интенсивности фосфатизации осадков. Она включает одиночные микроконкреции — их скопления — «афанитовые» фосфатные слои. В участках скопления микроконкреций, мелкие стяжения заполняют поровое пространство между крупными (рис. 6). Следовательно, микроконкреции зарождались неоднократно и литификация одних шла быстрее других, т.е. конкрециеобразование было многоактным процессом.

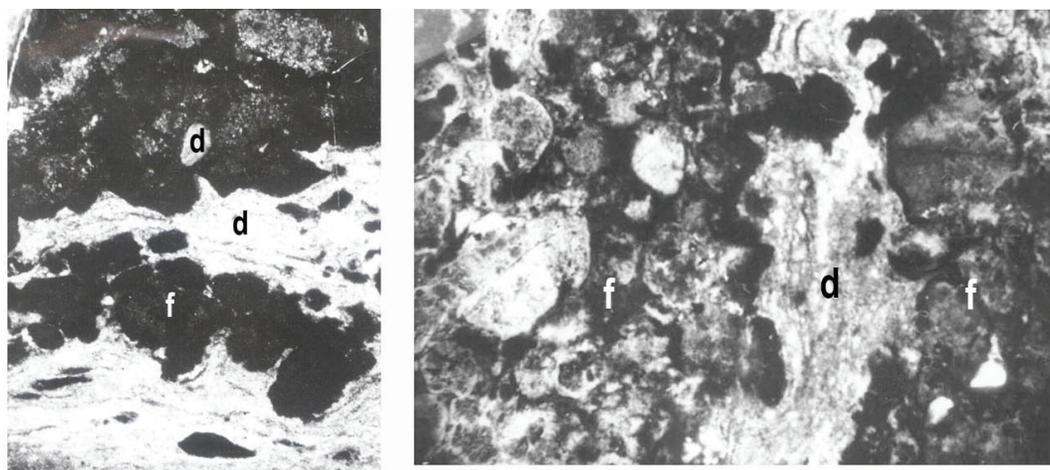


Рис. 6. Скопления фосфоритовых (f) микроконкреций в доломитовом осадке (d). Хорошо выражены признаки «инситуного» образования микроконкреций (Ув.57х, Ник. ||). Месторождение Ухагол

Микроконкреции в большинстве своем не были переотложенными и захоронились на месте своего формирования. На это указывает заключенная в них минеральная примесь аналогичная цементу микроконкреций, а также выступы на их поверхности, свидетельствующие об отсутствии перемылов (рис. 6). В участках,

где микроконкреции плотно прижаты друг к другу, наблюдаются их постепенные переходы в «афанитовые» фосфатные слойки. При этом микрокостяжения в одних случаях укрупняются и сливаются в единый слой, так что от периферии к центру незаметно исчезает микроконкреционное строение. В других случаях они захватываются фосфатными слойками. Таким образом, микроконкреции и «афанитовые» фосфатные слойки — это производные одного процесса, фиксирующие разную его интенсивность; формирование слойков, также как микроконкреций, повторялось неоднократно и эти процессы по времени были близки.

Отсюда следует вывод, что морфология фосфатных обособлений зависела от количества поступающего фосфатного вещества. Если привнос его шел мелкими порциями, то формировались микроконкреции, если крупными — то слойки. На морфологию фосфатных выделений влиял состав и структурно-текстурные особенности осадков. В карбонатном осадке преимущественно формировались слойковые формы, а в бескарбонатных — микроконкреционные и линзовидные. В осадках с однородными текстурно-структурными особенностями доминировали правильно округлые стяжения, в слоистых — вытянутые; в органоморфных осадках были развиты псевдоморфозы по остаткам организмов. Характерна приуроченность фосфатных выделений к поверхностям (швам) наложения осадков. По-видимому, это связано с тем, что такие швы являлись проницаемыми зонами, вдоль которых происходила дегазация иловых вод от растворенной в них CO_2 . Удаление ее вело к пересыщению вод фосфатами и осаждению их вдоль граничных поверхностей. Сходным образом формировались фосфатные выделения в прослоях песчаников и комковатых доломитов. Они, по сравнению с вмещающими глинистыми и тонкозернистыми осадками, обладали высокой пористостью. Благодаря этому сюда из уплотнившихся осадков отжимались иловые воды. Как и в первом случае, здесь они теряли CO_2 и фосфат осаждался в порах, образуя разнообразные стяжения. Экспериментально связь растворимости фосфатов с CO_2 установлена в работах [8]. Существование в природе описанного механизма показано в работах [9].

Интересные сведения об образовании фосфоритов дают заключенные в них раннедиагенические конкреции кремня. Наиболее широко они развиты в доломитовых рудах Ухагольского месторождения, где представлены телами от мелких горошин до крупных шаров. Наблюдается огибание конкреций слоистостью фосфоритов и проникновение отдельных ее слойков во внутрь конкреций. При этом мощность слойков в контурах конкреций в 3—4 раза больше, чем за их пределами. Следовательно, при своем формировании фосфориты испытали как минимум трех-, четырехкратное уплотнение.

Образование фосфоритов протекало на фоне больших скоростей осадконакопления [2]. В таких неблагоприятных условиях процесс мог осуществляться только благодаря его приуроченности к самым начальным этапам диагенеза. Сказанное становится понятным, если учесть, что максимальные концентрации фосфатов в иловых водах, судя по современным осадкам, возникают на ранних стадиях сульфат-редукции и в геологическом смысле образуются практически мгновенно [7].

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Георгиевский А.Ф.* Условия формирования фосфоритоносных месторождений северной части Окино-Хубсугульского фосфоритоносного бассейна (Юго-Восточный Саян): Автореф. канд. г.-м. наук. — М., 1991. — 21 с. [*Georgievsky A.F.* Usloviya formirovaniya fosforitovykh mesyorogdenij severnoj thasti Okino-Hubsugul'skogo fosforitovogo bassejna: Avtoref. k.g.m.n. — М., 1991. — 21 s.]
- [2] *Георгиевский А.Ф.* Месторождения конкреционно-слоиловых афанитовых и микрозернистых фосфоритов — как две самостоятельные формы рудогенеза // К 100-летию со дня рождения Андрея Сергеевича Соколова: Сб. научн. статей. — М.: И.П., 2013. — С. 11—32. [*Georgievsky A.F.* Mestorogdenija konkretionno-slojkovykh afanitovykh I mikrozmernistykh fosforitov — kak dve samostojatelnye formy rudogenezа // K 100-letiu. M.I. P. 2013. — S. 11—32.]
- [3] *Страхов Н.М.* Типы литогенеза и их эволюция в истории Земли. — М: Госголтехиздат, 1963. — 570 с. [*Strahov N.M.* Tipy litogeneza I ih evolutsiy v istorii Zemli. — М.: Gosgoltehzdat, 1963. — 579 s.]
- [4] *Батурич Г.Н.* Фосфориты на дне океана. — М.: Наука, 1978. — 230 с. [*Baturin G.N.* Fosfority na dne oceana. — М.: Nauka, 1978. — 230 s.]
- [5] *Волков И.И.* Окислительно-восстановительные процессы диагенеза осадков // Химия океанов. Т. 2. — М.: Наука, 1979. — С. 363—411. [*Volkov I.I.* Okislitel'no-vosstanovitel'nye processy gigagenesa osadkob // Khimia jceanov. T. 2. — М.: Nauka, 1979.]
- [6] *Страхов Н.М.* Баланс редукционных процессов в Тихом океане // Литология и полезные ископаемые. — 1972. — N 4. — С. 65—93. [*Strahov N.M.* Balans reducirovannykh processov v tihom oceane // Litologia I poleznye iskopaemye. — 1972. — N 4. — S. 65—93.]
- [7] *Волков И.И., Жабина Н.Н., Демидова Т.П., Соколов В.С.* Окислительно-восстановительные процессы в осадках зоны перуанского апвеллинга // Геохимическая деятельность микроорганизмов в осадках Тихого океана. — Пушкино, 1981. — С. 92—134. [*Volkov I.I., Gabina N.N.* Okislitel'no-vosstanovitel'nye processy. — Pushino, 1981. — S. 92—134.]
- [8] *Смирнов А.И.* Вещественный состав и условия формирования основных типов фосфоритов. — М.: Недра, 1972. — С. 195. [*Smirnov A.I.* Veshestvennyj sostav. — М.: Nedra, 1972. — S. 195.]
- [9] *Савенков В.С.* О физико-химическом механизме образования морских фосфоритов // Докл. АН СССР. — 1978. — Т. 243. — № 5. — С. 1302—1305. [*Savenkov V.S.* O fiziko-himicheskom mekhanizme obrazovaniy // Dokl. AN SSSR. — 1978. — T. 243. — N 5. — S. 1302—1305.]

SOME ASPECTS OF SEDIMENT TRANSFORMATION DURING PHOSPHATE ORES OF OKHINO-KHUBSUGUL BASIN ARE ORIGINATING

**A.F. Georgievskiy, E.V. Karelina,
V.E. Markov, V.M. Bugina**

Engineering faculty, department of ore deposits
Peoples' Friendship University of Russia
Ordgonikidze str., 3, Moscow, Russia, 115419

Special characteristics of original precipitates which influenced on lithologic properties of Okhino-Khubsugul phosphorites are shown. Their cyclic phosphatization is fixed.

Key words: aphanitic phosphorites, microconcretions, organic material, sulfate-reduction, phosphatization.