

М. Х. МАХЛИНА

ПЕТРОГРАФИЧЕСКИЕ ТИПЫ И ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА МЕЗОЗОЙСКИХ ФОСФОРИТОВ МОСКОВСКОЙ И СОПРЕДЕЛЬНЫХ ОБЛАСТЕЙ

Желваковые фосфориты Московской и сопредельных областей приурочены к верхнеюрским и меловым морским отложениям. Значительной фосфатообильностью, нередко достигающей промышленных величин, характеризуются фосфориты волжского яруса верхней юры, валанжинского, альбского ярусов нижнего мела и сеноманского яруса верхнего мела (табл. 1) [3].

Петрографический облик желваковых фосфоритов чрезвычайно разнообразен. Фосфат желваковых фосфоритов концентрировался в результате процессов диагенеза. Желваки, иногда образующие скопления в форме слоя, так называемой плиты, содержат в различных соотношениях нефосфатные минералы (главным образом кварц, глаукоцит) и железистые оолиты. Размеры желваков варьируют в широких пределах от 1 мм до десятков сантиметров.

Таблица 1

Зональное подразделение фосфоритоносных отложений

Ярус	Волжский						
Подъярус	средний			верхний			
Зона	Dorsoplantites panderi	Virgattites virgatus	Epivirgattites nikitini	Kachpurites fulgens	Craspedites subditus	Craspedites nodiger	
Индекс	J ₃ v ₂ -p	J ₃ v ₂ -v	J ₃ v ₂ -nk	J ₃ v ₃ -f	J ₃ v ₃ -sb	J ₃ v ₃ -nd	
Ярус	Валанжинский			Барремский	Альбский	Сеноманский	
Подъярус	нижний		средний	верхний	нижний	средний	
Зона	Riasanites rjasanensis	Tollia stenomphala	Polyp-tychites keyserlingi	Polyptichites polyp-tychus	Simbirs-kites olecheni	Hoplites dentatus	
Индекс	Cr ₁ v ₁ ¹ -Cr ₁ v ₁ (r)	Cr ₁ v ₁ ²	Cr ₁ v ₂	Cr ₁ v ₃	Cr ₃ b	Cr ₁ a ₂	Cr ₂ cm

По данным исследований ГИГХСа (1956—1963 гг.), фосфат в большинстве желваковых фосфоритов относится к одной и той же фтороапатитовой группе, характеризующейся некоторыми колебаниями параметров молекулярной решетки, показателей преломления, удельных весов и других свойств, зависящих от изоморфных замещений. За фосфатом осадочных фосфоритов в советской и зарубежной литературе, как отмечает Б. М. Гиммельфарб [4], утвердилось название «фторкарбонатапатит», который хорошо отражает отсутствие нескольких определенных минералов и наличие переходных разностей, зависящих от изоморфных замещений в молекуле фосфата.

В шлифах фосфатная масса представлена тремя генерациями: 1) скрытокристаллической, 2) радиально-лучистой (крустификационное обрастание нефосфатных минералов и образование причудливых цепочек в скрытокристаллическом фосфате), 3) микрозернистой (замещение кремневого скелета микроорганизмов — радиолярий, диатомей и спикул губок).

Из нефосфатных минералов, имеющих порообразующее значение, основными являются терригенный кварц и минералы, парагенетически связанные с фосфатом: глауконит (зернистый, спайный, пигментный и радиально-лучистый — по И. В. Тунцовой), кальцит и железосодержащие минералы, слагающие железистые оолиты (сидерит, шамозит, гидроокислы железа, образующие до 7—16 зонарных оболочек), пирит. В качестве аксессуарных минералов наиболее обычны: гранат, циркон, роговая обманка, полевые шпаты.

В зависимости от состава и структуры нефосфатных минералов А. Д. Архангельским [1] были выделены три основных петрографических типа фосфоритов: глауконито-глинистые, глауконитовые и песчаные. Сохраняя это подразделение и только видоизменяя данные им названия Г. И. Бушинский [2] и Б. М. Гиммельфарб [4] предлагают выделять глинистые, песчаные и глауконитовые (песчано-глауконитовые) фосфориты. Дополнительно Б. М. Гиммельфарбом выделена также четвертая группа мономинеральных фосфоритов (украинские, так называемые подольские).

Комплексное литолого-стратиграфическое и аналитическое (120 петрографических описания, 34 полных химических и 32 спектральных анализа) изучение фосфоритов, проведенное сотрудниками Московской геолого-гидрогеологической экспедицией ГУЦР по карьерам и большому количеству скважин Егорьевского месторождения и других районов Московской и сопредельных областей, позволило дополнить и уточнить петрографическую характеристику основных типов фосфоритов и их разновидностей. Выявлены также некоторые закономерности распределения различных петрографических типов в стратиграфическом разрезе и характер изменений их геохимического состава.

Различные количественные соотношения порообразующих нефосфатных минералов с реликтами микроорганизмов и фосфатом в желваковых конкрециях дают большую гамму петрографических типов фосфоритов, образующих непрерывный ряд переходных разностей от двухкомпонентных систем типа фосфат—глауконит, фосфат—кварц, фосфат — железистые оболиты и т. д. до более сложных сочетаний, в которых принимают участие все основные минералы и остатки микроорганизмов. Из многообразия петрографических разностей (рис. 1, левый) четко выделяются четыре основных типа фосфоритов: 1) фосфориты чистые с минимальным содержанием нефосфатных минералов (до 10%) и глауконитистые, с содержанием глауконита до 30%. Этот тип фосфоритов известен как глинистый и глауконито-глинистый; 2) фосфориты глауконитовые и кварцево-глауконитовые с содержанием глауконита до 70% с подчиненным количеством кварца; 3) фосфориты глауконито-кварцевые и кварцевые с преобладанием кварца (до 80%). Этот тип

фосфоритов в литературе называют песчаным или песчанистым; 4) в дополнение к трем ранее выделявшимся типам фосфоритов следует, очевидно, присоединить четвертый — железисто-оолитовые фосфориты, включающие как собственно железисто-оолитовые разности, с содержанием до 80% железистых оолитов, так и переходные к первым трем типам с небольшим содержанием железистых оолитов (10—20%).

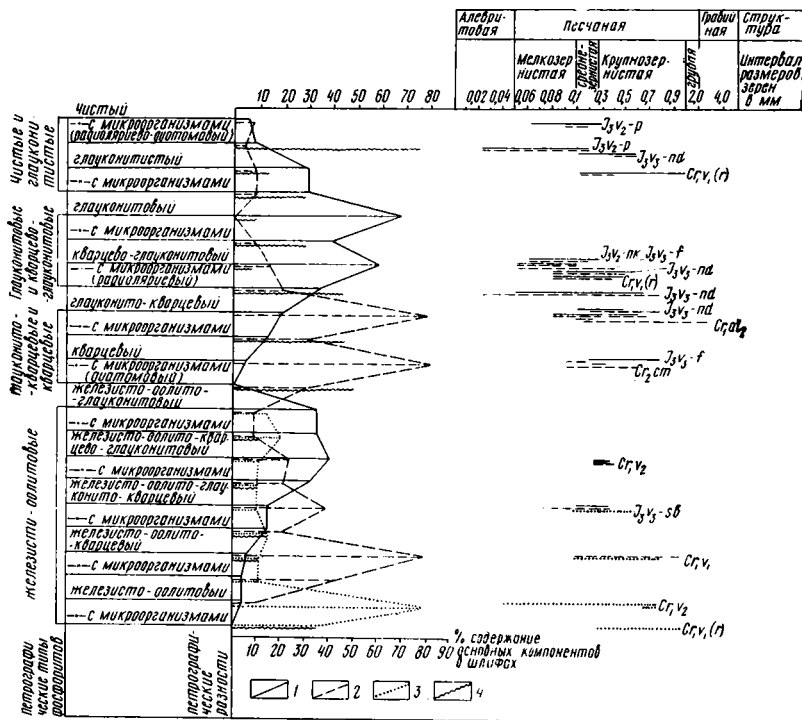


Рис. 1. Петрографическая классификация фосфоритов.

Слева — количественное соотношение основных нефосфатных минералов и микроорганизмов в различных типах фосфоритов; справа — распределение структур в различных петрографических типах фосфоритов по размеру зерен нефосфатных минералов. 1 — глаукоцит; 2 — кварц; 3 — железистые оолиты; 4 — микроорганизмы

Фосфатизированные остатки микроорганизмов сохранились почти во всех петрографических разностях фосфоритов. Они присутствуют, как правило, в виде примеси в количестве 5—10%, но нередко составляют 40—80% фосфатной массы, образуя радиоляриево-диатомовые и радиоляриево-диатомово-губковые разности фосфоритов. Нередко значительная часть фосфатной массы состоит из копролитов, сложенных скрытокристаллическим фосфатом.

Распределение структур по размеру зерен нефосфатных минералов в различных типах фосфоритов (рис. 1, правый) показывает, что почти для всех типов фосфоритов характерна псаммитовая, песчаная структура с некоторыми отличиями внутри каждого типа. Так, чистые фосфориты, помимо мелких псаммитовых зерен, нередко содержат частицы алевритовой размерности. Глаукоцитовые и кварцево-глаукоцитовые фосфориты характеризуются преимущественно мелко- и среднезернистыми структурами. Глаукоцит-кварцевые, кварцевые и железисто-оолитовые, в основном, средне- и крупнозернистые, иногда грубозернистые и гравийные.

Таким образом, по структурному признаку различия между петрографическими типами фосфоритов менее четкие и значительные, чем по

составу нефосфатных минералов. Поэтому при выделении основных типов фосфоритов и их разновидностей в качестве основного признака были приняты состав и количественное соотношение нефосфатных минералов, что позволило отказаться от неясных названий петрографических разновидностей фосфоритов, как например, песчанистый, песчано-глауконитовый и т. д.

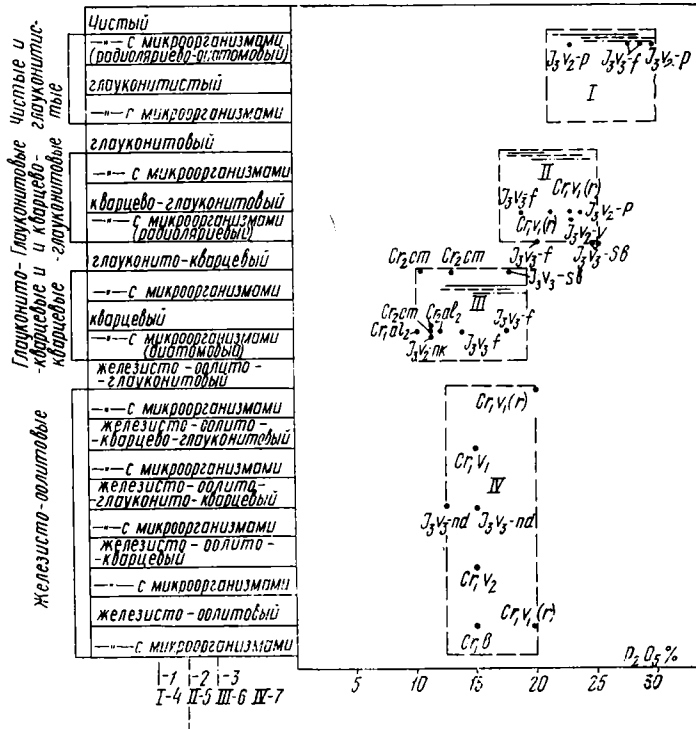


Рис. 2. Сравнительная диаграмма содержаний P_2O_5 в различных петрографических типах фосфоритов.

1 — интервал содержаний P_2O_5 для глауконито-глинистых (чистых и глауконитистых), глауконитовых и песчаных (кварцевых) фосфоритов по А. Д. Архангельскому; 2 — интервал содержаний P_2O_5 для глинистых (чистых), глауконитовых и песчанистых (кварцевых) фосфоритов по Б. М. Гиммельфарбу; 3 — интервал содержаний P_2O_5 для глинистых (чистых), песчано-глауконитовых (кварцево-глауконитовых), кварцево-песчанистых (кварцевых) по Г. И. Бушинскому; 4 — тип чистых и глауконитистых фосфоритов (21—30% P_2O_5); 5 — тип глауконитовых и кварцево-глауконитовых фосфоритов (17—25% P_2O_5); 7 — тип железисто-оолитовых фосфоритов, собственно оолитовых и с примесью железистых оолитов (13—20% P_2O_5)

В тесной зависимости от содержания нефосфатных минералов в желваках широко изменяется содержание фосфата (P_2O_5), являющегося наиболее важным признаком, характеризующим вещественный состав фосфоритов. На сопоставительной диаграмме (рис. 2) видно, что рассматриваемым четырем петрографическим типам фосфоритов соответствуют определенные интервалы содержаний P_2O_5 и других компонентов (табл. 2). Содержание остальных компонентов SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , K_2O , Na_2O также определяется минералогическим составом фосфоритов.

В чистых фосфоритах содержание глинистой составляющей не превышает 1,5—3%. Содержание SiO_2 , связанное с кварцем, резко увеличивается от чистых разновидностей к кварцевым фосфоритам (3—65%).

В железисто-оолитовых фосфоритах содержание SiO_2 имеет порядок 13%, в железисто-оолито-кварцевых оно тяготеет к кварцевым (37—47%), в железисто-оолито-глауконитовых к глауконитовому типу (13—33%). Содержание полуторных окислов закономерно изменяется

Содержание основных компонентов (%)

Петрографический тип фосфоритов	P ₂ O ₅	SiO ₂	R ₂ O ₃	R ₂ O		MgO	органическое вещество
				Na ₂ O	K ₂ O		
I. Чистые и глауконитовые	21—30	0,4—13	2,8—4,7	0,4—0,6	0,3—0,4	0,3—0,4	до 2,2
II. Глауконитовые и кварцево-глауконитовые	17—25	13—31	5,5—13	0,46—0,62	0,5—1,18	0,5—1,2	1—2
III. Глауконито-кварцевые, кварцевые	10—17	32—65	1,8—12	0,22—1,59	0,23—1,9	0,2—2	0,4—2,3
IV. Железисто-оолитовые, железисто-оолито-кварцевые, железисто-оолито-глауконитовые	13—20	13,4	19,8	0,36	0,36	0,54	1,0—1,9 3,0
		37—47	5,3	0,27	0,14—0,23	0,3—1,0	
		13—33	10—16	0,36	1,46	0,9—1,25	

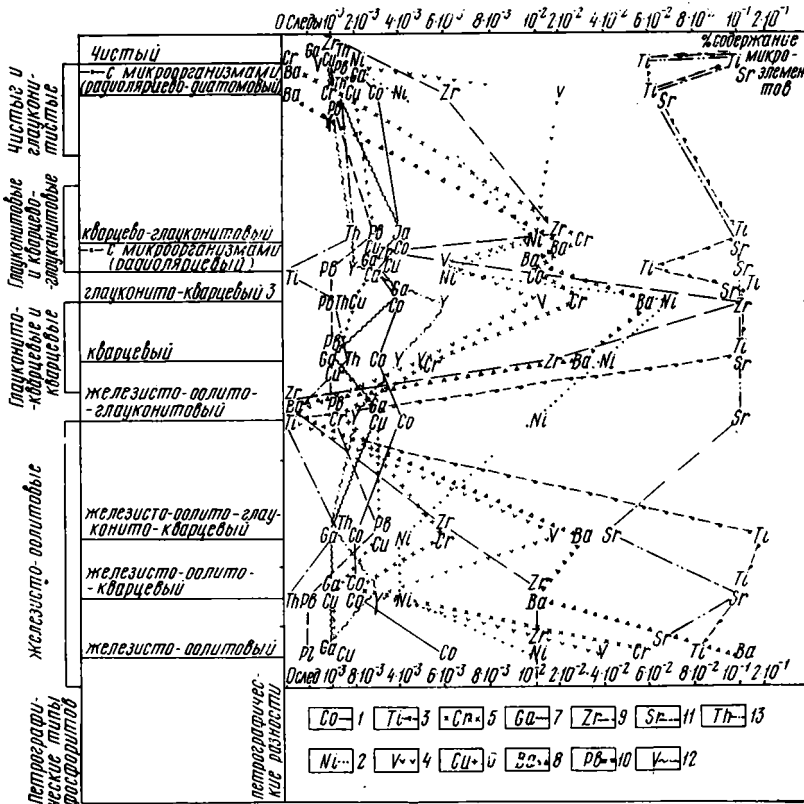


Рис. 3. Распределение микроэлементов в различных типах фосфоритов.
 1 — кобальт; 2 — никель; 3 — титан; 4 — ванадий; 5 — хром; 6 — медь; 7 — галлий; 8 — стронций; 9 — иттрий; 10 — цирконий; 11 — барий; 12 — свинец; 13 — торий

в сторону увеличения к глауконитовым и железисто-оолитовым разностям. Щелочи содержатся во всех разностях фосфоритов в относительно небольших количествах, но распределение K_2O и Na_2O в различных типах фосфоритов не одинаково.

Содержание K_2O в основном определяется наличием глауконита, поэтому максимальные его содержания приурочены к глауконитовым разностям. Повышенные содержания Na_2O , по-видимому, обусловлены присутствием цеолитов и терригенных полевых шпатов. Последние встречаются, главным образом, в кварцевых фосфоритах. Вероятно, наличием калиевого полевого шпата следует объяснить высокое содержание K_2O (1,9%) в тех же разностях фосфоритов. Содержание органического вещества в различных типах фосфоритов связано с фосфатом.

Распределение микроэлементов в различных петрографических типах фосфоритов почти не изучено, и, по-видимому, носит сложный характер. В целом четыре ранее выделенные петрографические группы фосфоритов различаются не только по составу, но и по количеству некоторых микроэлементов (рис. 3).

Прежде всего следует отметить, что минимальным содержанием микроэлементов (Cr, Co, Ga, Cu, Y, Ba) характеризуются чистые фосфо-

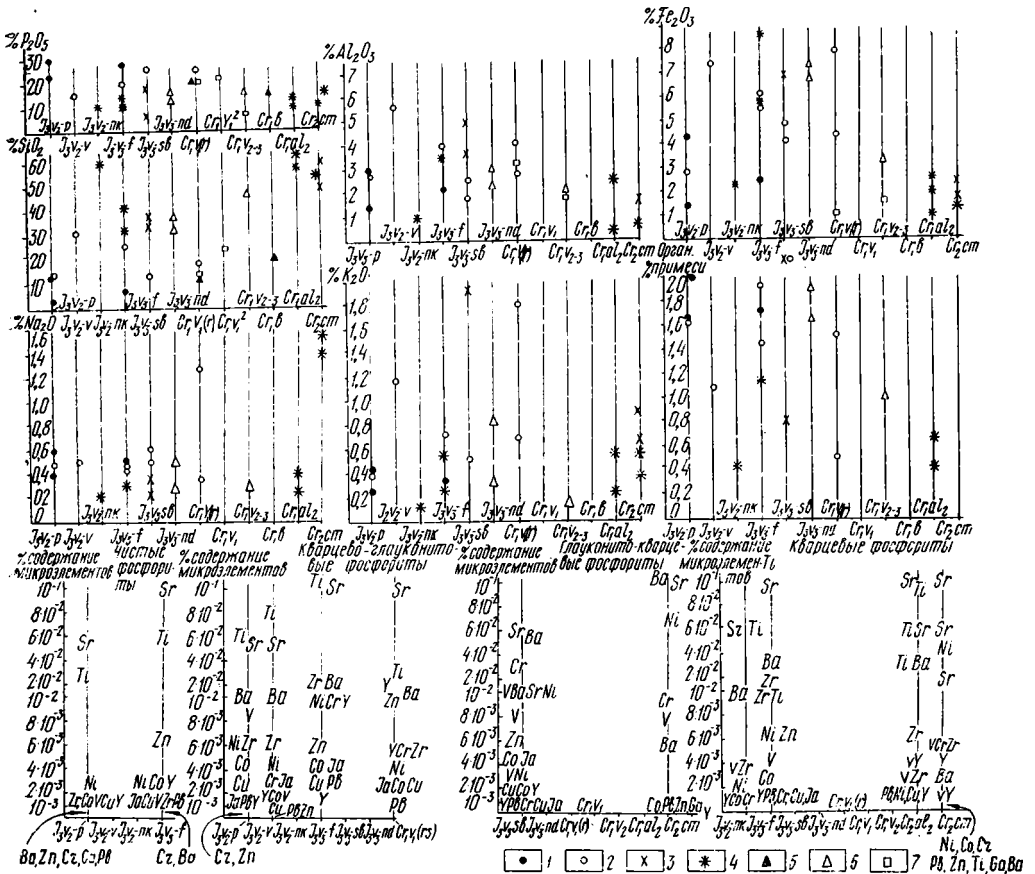


Рис. 4. Распределение основных химических компонентов в различных типах фосфоритов по стратиграфическому разрезу (вверху) и распределение микроэлементов в различных типах фосфоритов по стратиграфическому разрезу (внизу).

1 — чистый фосфорит; 2 — кварцево-глауконитовый фосфорит; 3 — глауконито-кварцевый фосфорит; 4 — кварцевый фосфорит; 5 — железисто-оолитовый фосфорит; 6 — железисто-оолито-глауконито-кварцевый фосфорит и железисто-оолито-кварцевый фосфорит; 7 — железисто-оолито-глауконитовый фосфорит и железисто-оолито-кварцево-глауконитовый фосфорит

риты, где относительно постоянные количества микроэлементов связываются с фосфатным веществом.

В остальных группах фосфоритов содержание микроэлементов возрастает. Сорбентами скорее всего являются глауконит, некоторые терригенные минералы. Так в кварц-глауконитовых фосфоритах возрастают количества Ni, Co, Cr, Ga, Ba. В кварцевых и глауконито-кварцевых содержания Ni, Ca, Ba колеблются в широких пределах. По сравнению с чистыми фосфоритами количества Co, Cu, Ga, Pb увеличиваются в 2—4 раза, содержания Y в 4—6 раз. Для железисто-оолитовых разностей характерны повышенные значения Ni, Co, Y, Cr, Ba по сравнению с кварц-глауконитовыми и кварцевыми фосфоритами. Количество Y минимальное, как в чистых фосфоритах. В железисто-оолитово-кварцевых фосфоритах содержания микроэлементов близки к содержаниям в кварцевых. Примерно, одинаковые количества микроэлементов содержится в кварц-глауконитовых и железисто-оолито-глауконитовых фосфоритах.

Распределение различных петрографических разностей закономерно изменяется по стратиграфическому разрезу. В среднем волжском подъярусе преобладают чистые, в верхнем волжском — кварцево-глауконитовые типы фосфоритов. Наиболее обогащенные фосфатом чистые фосфориты, развитые, в основном, в зоне *Dorsoplanites panderi* (J_3V_2-p) встречаются во всех статиграфических горизонтах в виде фосфоритизированных остатков фауны и гальки в базальном слое более поздних фосфоритоносных горизонтов.

Вверх по разрезу количество петрографических разностей увеличивается. Почти все типы фосфоритов развиты в верхней зоне волжского яруса (J_3V_3-hd) и зоне *Riasanites rjasanensis* ($Cr_1V_1^1$) нижнего валанжина. В валанжинском, барремском ярусах преобладают железисто-оолито-кварцевые и кварцевые разности, в альбском ярусе преимущественно кварцевые и в сеноманском — кварцевые и глауконито-кварцевые фосфориты.

Рассматривая характер изменения во времени основных компонентов в каждом выделенном типе фосфоритов, следует отметить значительные колебания некоторых из них внутри той или иной разности, обусловленные особенностями каждого стратиграфического горизонта (рис. 4А).

Колебания содержаний фосфата (P_2O_5) внутри каждого типа фосфоритов невелики, однако общая тенденция к снижению количеств фосфата вверх по стратиграфическому разрезу очевидна.

Наиболее резко падает содержание P_2O_5 в железисто-оолитово-глауконитовых фосфоритах в среднем валанжине по сравнению с нижневаланжинскими фосфоритами этого же типа.

Значительные колебания содержаний кремнезема характерны для всех типов фосфоритов, особенно для кварцевых и их разновидностей (до 30%). Наиболее богаты кремнеземом (кварцем) разности приурочены к молодым фосфоритоносным отложениям альба и сеномана, а также к относительно мелководным фациям волжского и валанжинского ярусов.

Характер изменения содержаний Al_2O_3 , Fe_2O_3 и K_2O , обусловленных наличием глауконита и железосодержащих минералов во всех типах фосфоритов очень сходен. Максимальные количества этих компонентов приурочены к волжскому веку и началу валанжинского.

К концу нижнемелового времени и в начале верхнего мела содержания полуторных окислов и K_2O во всех типах фосфоритов с глауконитом снижаются в связи с резким уменьшением глауконитообразования в этот период.

Очень резко во времени изменяется содержание Na_2O в кварцево-глауконитовых, глауконито-кварцевых и кварцевых фосфоритах. Мак-

симальные содержания Na_2O (до 1,6%) в кварцевых и глауконито-кварцевых фосфоритах связаны, по-видимому, с терригенными компонентами (полевыми шпатами) и приурочены к началу крупных трансгрессий в начале и конце нижнего мела — $\text{Sr}_1\text{V}_1(\text{r})$ и Sr_1aI_2 .

Повышенные содержания органического вещества, тяготеющие к чистым глауконитовым и железисто-оолитовым фосфоритам, приурочены к волжскому и началу валанжинского веков.

Распределение микроэлементов во всех типах фосфоритов в различных стратиграфических горизонтах имеет свои специфические особенности, обусловленные, как и для макроэлементов, различными фаціальными и тектоническими факторами. Так в чистых фосфоритах, содержащих минимум терригенных и аутигенных примесей, количество большинства микроэлементов минимальны и относительно постоянны как в среднем, так и в верхнем волжском подъярусах, что обусловлено специфическими условиями образования чистых фосфоритов (спокойная тектоническая обстановка, значительная удаленность суши и, в связи с этим, отсутствие терригенного материала). В остальных группах фосфоритов, в которых участие терригенных и аутигенных компонентов более значительно, распределение микроэлементов четко отражает изменение структурно-фаціальных условий осадконакопления во времени.

В кварцево-глауконитовых фосфоритах максимальные количества большинства микроэлементов (Ni , Cr , V , Zr , Co , Ga) приурочены к зоне *Kachpurites fulgens* ($\text{J}_3\text{v}_3\text{i}$). Для этого же типа фосфоритов, по данным А. П. Ясырева, характерны повышенные содержания микроэлементов (Cr , Co , Ni по $3 \cdot 10^{-3}\%$, Cu , Zn по $10^{-2}\%$), относящиеся к зоне *Riasapites rjasanensis*. Для глауконито-кварцевых фосфоритов альбского и сеноманского ярусов характерны более низкие содержания большинства микроэлементов по сравнению с теми же типами фосфоритов волжского яруса, что может быть объяснено снижением количеств глауконита в глауконито-кварцевых фосфоритах альба и сеномана. Интересно отметить, что сеноманские кварцевые фосфориты Днепроовско-Донецкой впадины, в отличие от подмосковных, характеризуются повышенными содержаниями Cr и особенно Ni , т. е. отдельные микроэлементы могут быть использованы для характеристики областей сноса.

В заключение следует отметить, что изучение особенностей вещественного состава желваковых фосфоритов по петрографическим типам внутри каждого стратиграфического горизонта позволяет устанавливать характер распределения основных химических компонентов и микроэлементов как в разновозрастных отложениях, так и по всему фосфоритовому разрезу, а также дает материал для заключений о фаціальнотектонических условиях формирования изученных фосфоритов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Архангельский А. Д. Петрографические и химические типы русских фосфоритов. Сб. «Фосфориты СССР», М., 1927.
2. Бушинский Г. И. О минералогии и классификации фосфатов, в связи с использованием их в сельском хозяйстве. «Изв. АН СССР», сер. геол., 1954, № 1.
3. Герасимов П. А., Михайлов Н. П. Волжский ярус и единая стратиграфическая шкала верхнего отдела юрской системы. «Изв. АН СССР», сер. геол., 1966, № 2.
4. Гиммельфарб Б. М. Закономерности размещения месторождений фосфоритов СССР и их генетическая классификация. М., 1965.
5. Ясырев А. П. Микроэлементы в пластовых и желваковых фосфоритах некоторых месторождений Центральных районов РСФСР. «Литология», 1964, № 3.