Доклады Академии наук СССР
1971. Том 199, № 5

УДК 549.756.11(477.9)

МИНЕРАЛОГИЯ

Л. П. ЗАДОРОЖНАЯ, В. А. СУПРЫЧЕВ

ГИПЕРГЕННЫЙ КАРБОНАТАПАТИТ (ПОДОЛИТ) ИЗ ЗАПОЛНИТЕЛЯ КАРСТОВЫХ ПОЛОСТЕЙ ВЕРХНЕЮРСКИХ ИЗВЕСТНЯКОВ ГОРНОГО КРЫМА

(Представлено академиком П. М. Страховым 17 VI 1970)

В горном Крыму известно более 700 карстовых полостей. В результате изучения около 100 проб глинистого заполнителя различных карстовых пещер, колодцев и шахт, заложенных в верхнеюрских известняках, установлено, что тонкодисперсная масса заполнители состоит в основном из гидрослюд типа иллита. В известняках выход тяжелой фракции не превышает 1%, а в заполнителе карстовых полостей в результате естественного обогащения содержание тяжелой фракции повышается до 2—5%. Набор акцессорных минералов известняков и заполнителя качественно сходен, за исключением некоторых аутигенных минералов (нитратов, фосфатов). 90—98% тяжелой фракции составляют аутигенные минералы, представленные гематитом, гетитом, гидрогетитом, пиритом, марказитом, пиролюзитом, псиломеланом, флюоритом, баритом, сидеритом и апатитом. Терригенные минералы заполнителя (в порядке убывания по количественному содержанию и частоте встречаемости): магнетит, циркон, ильменит, лейкоксен, рутил, слюда, гранат, турмалин, роговая обманка, пироксен, анатаз, силлиманит, киноварь; в единичных зернах и не во всех пробах встречаются также хромит, ставролит, дистен, шпинель, брукит, галенит, сфалерит, касситерит, самородные свинец и золото, муассонит.

В заполнителе отдельных карстовых пещер (в Ени-Сала III на Долгоруковской яйле, в Скельской пещере на южных склонах Байдарской долины), а также в аллювии верховий р. Узунджи среди минералов тяжелой фракции были встречены аутигенные образования шарообразной, цилиндрической и эллипсоидальной формы (рис. 1) восково-желтого, янтарно-желтого, коричнево-бурого, лимонно-желтого, серого и розовато-белесого цвета. Поверхность мелких зерен глянцевая, эмалевидная, более крупных — матовая. Размер зерен колеблется от 0,1 до 30 мм, составляя в среднем 3—5 мм. Микрореакция зерен с молибденовокислым аммонием и концентрированной азотной кислотой дает ярко-желтый осадок фосфомолибдата аммония.

Фосфаты из карстовых впадин известняков известны в США, Бельгии, Франции, на Урале (1) и в Алтае-Саянской области (2); пещерные фосфориты в изобилии были встречены также на Яве, в Африке, Румынии и на Кавказе (3). На Украине пещерные фосфаты обнаружены нами впервые, поэтому они были подвергнуты минералогическому исследованию.

Зерна фосфата под микроскопом обнаруживают слабое двупреломление и агрегатное погасание, что обусловлено агрегатной поляризацией сплошной массы взаимно налагающихся субмикроскопических кристаллитов. Минерал оптически одноосный отрицательный, иногда в отдельных участках зерен отмечалась аномальная двуосность с углом $2E$ около 10°. Показатели преломления, замеренные в иммерсии методом фокального экранирования у 15 зерен различной окраски и разной степени прозрачности, колеблются в следующих пределах: $N_o = 1{,}624—1{,}626$,

$N_e = 1{,}619-1{,}621$, $N_o - N_e = 0{,}005$. У зерен, окрашенных интенсивно в красно-бурый и коричнево-желтый цвет, изредка проявляется слабый плеохроизм со схемой абсорбции $N_e > N_o$. Красная, коричневая и желтая окраски обусловлены тонкодисперсной примесью гематита, редкая светло-розовая окраска вызвана, вероятно, присутствием Mn^{3+}, а темно-серые и бурые окраски обязаны примеси органического вещества (колагена).

Плотность фосфата в зернах различной степени прозрачности колеблется от 2,88 до 3,10, составляя в среднем 3,02 г/см³.

По оптическим свойствам, плотности и микрохимической реакции исследуемый минерал может быть отнесен к группе апатита.

Рентгенографическое исследование образцов фосфата из карстовых полостей Крыма показало их идентичность с подолитом (табл. 1); вычисленные параметры элементарной ячейки изученного фосфата: $a = 9{,}40 \pm 0{,}02$, $c = 6{,}87 \pm 0{,}01$ Å. Рентгенограмма не указывает на присутствие в фосфате примеси кристаллических карбонатов. Группа CO_3^{2-} входит в структуру минерала, в противном случае на дебаеграмме появились бы отчетливые рентгеновские отражения, соответствующие кальциту или арагониту. Существование карбонатапатита в качестве самостоятельного минерального вида, а не в форме смеси карбоната кальция и апатита подтверждается не только порошковыми рентгенограммами ([5]), но и данными и.-к. спектроскопии ([6, 7]) и дифференциального термического анализа ([8]).

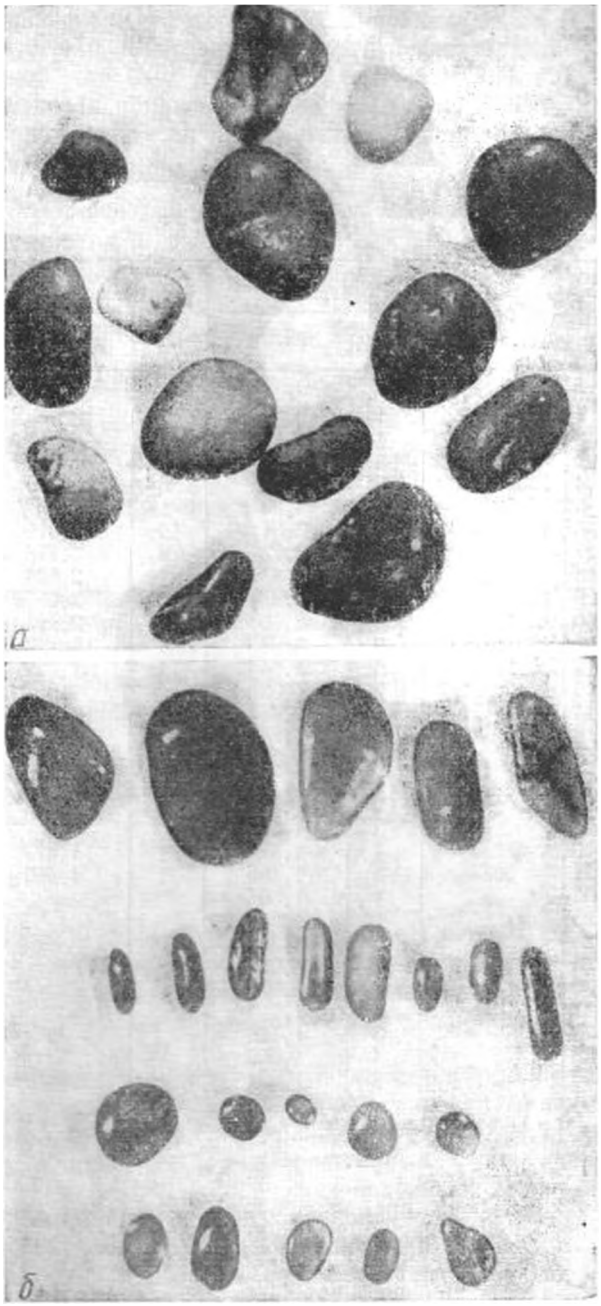


Рис. 1. Псевдоморфозы карбонатапатита по органическим остаткам из заполнителя карстовых полостей. *а* — из пещеры Ени-Сала III на Долгоруковской яйле, *б* — из Скельской пещеры Байдарской долины. 3 ×

В. Н. Чирвинский ([9]) впервые обнаружил карбонатапатит в пустотах фосфоритовых желваков по р. Ушице в Подолии и назвал его подолитом.

В минералогической литературе часто карбонатапатит и гидроксил-карбонатапатит именуют даллитом в честь норвежских геологов братьев Т. и И. Далл ([10]).

На рис. 2 приведен и.-к. спектр крымского карбонатапатита (подолита). Запись производилась на двухлучевом спектрофотометре UR-10 (Цейс, ГДР). Препарат приготовлялся прессованием порошка минерала с KBr в специальной пресс-форме под давлением 10—12 Т/см². И.-к. спектр регистрировался в диапазоне λ от 2,5 до 25 μ (ν от 4000 до 400 см⁻¹) со скоростью 150 см⁻¹/мин в течение 25 мин. И.-к. спектр карбонатапатита характеризуется частотами максимумов поглощения при 480, 570; 610; 880; 1150; 1520 и 3400 см⁻¹. Полосы поглощения при ν 570; 610 и 1150 см⁻¹ характерны для обычного апатита ([11]), интенсивная широкая полоса с максимумом 1150 см⁻¹ обусловлена присутствием в решетке минерала $[PO_4]$-иона ([7]); пики при 880 и 1520 см⁻¹ вызваны абсорбцией (CO_3)-иона. Отсутствие третьего главного абсорбционного пика для кальцита в области λ ~ 14μ, отмечаемого обычно в кальцитовом спектре, показывает, что окружающая обстановка для $[CO_3]$-иона в карбонатапатите отличается от таковой в кальците ([12]). Полоса поглощения при 3400 см⁻¹ обусловлена деформационными колебаниями ОН-групп воды, которая или находится в адсорбированном состоянии, или, возможно, входит в структуру минерала, образуя карбонат-гидроксилапатит.

Таблица 1

Рентгенографическая характеристика карбонатапатита (подолита)

№ линии	hkil (*)	Карбонатапатит Крыма		Подолит из Франции (*)	
		I	d/n, Å	I	d/n, Å
1		1	6,04		
2		1	4,11		
3	0002	4	3,43	2	3,437
4	1230; 2130	8	3,07	3	(3,077
5	3030	3	3,00	1	(2,990)
6	1231; 2131	10	2,81	10	2,811
7	1122	8	2,72	3	2,778
8	2022	2	2,63	1	2,628
9	1340; 3140	1	2,25	4	2,256
10	1341; 3141	5	2,16	2	2,145
11	1233; 2133	3	2,03	1	(2,031)
12	2242	6	1,943	4	1,941
13	1342; 3142	2	1,889	1	1,888
14	1233; 2133	6	1,843	2	1,840
15	2351; 3251	2	1,804	2	1,805
16	4042	1	1,756	1	1,753
17	0004	1	1,722	1	1,721
18	2460; 4260	2	1,537	1	1,538
19		2	1,487		
20	5052	1	1,473	1	1,473
21	3034	2	1,453	1	1,455
22		1	1,304		
23		1	1,275		
24		1	1,257		
25		2	1,239		
26		2	1,218		
27		1	1,153		
28		3	1,116		
29		4	1,099		
30		2	1,034		

Примечание. Условия съемки: Fe-антикатод, трубка БСВ-4, $2R = 57{,}3$ мм, $\rho = 0{,}25$ мм, 35 кв, 10 μа, экспозиция 11 час. Аналитик Д. В. Бугаенко.

Микроскопическое исследование образцов позволяет предполагать, что встреченные в заполнителе карстовых полостей округлоокатанные зерна карбонатапатита представляют собой псевдоморфозы замещения костных остатков. В зернах иногда сохраняется первичная костная структура, гаверсовы каналы, лакуны и каникули, другие зерна представляют собой фосфатизованные копролиты позвоночных обитателей пещер, гуано летучих мышей и, возможно, челюсти ископаемых червей (конодонты), а также зубы мелких грызунов.

В карбонатных отложениях верхней юры Горного Крыма содержание P_2O_5 колеблется от 0,01 до 1,29%, среднее содержание P_2O_5 в известняках составляет 0,11% (по данным 270 анализов), т. е. ниже кларка. В известняках, вмещающих карстовые полости, количество P_2O_5 повышается до 0,26—0,35%. Среди терригенно-карбонатной толщи верхней юры наблю-

дается повышенное содержание фосфора в верхнеоксфордских отложениях (в песчаниках и песчанистых известняках бассейна р. Бельбек, в конгломератах и песчаниках Ялтинского амфитеатра и района Ай-Димитрия).

Копролиты и кости мелких животных, обитавших в карстовых пещерах, после процесса фоссилизации ([13]) могли служить затравками для вторичной концентрации фосфата кальция, в процессе которой и возникали в карбонатной среде подули карбонатапатита.

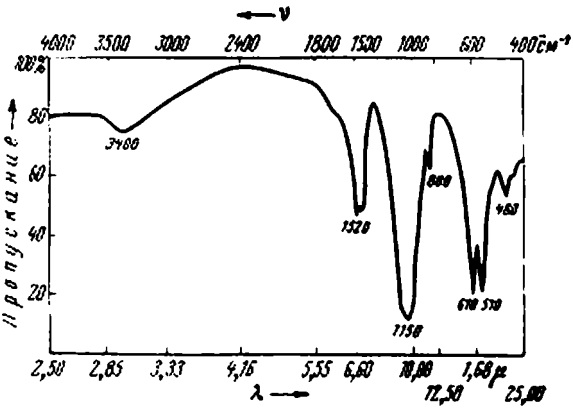


Рис. 2. Инфракрасный спектр карбонатапатита Крыма

Инфильтрующиеся карстовые воды могли мобилизовать рассеянные во вмещающих породах водорастворимые фосфорнокислые соли, переводя их в раствор. Природные воды могут длительно существовать даже в пересыщенном состоянии относительно фосфатов кальция ([14]).

Фосфорнокислый кальций, содержащийся в костных остатках организмов и продуктах их жизнедеятельности, в присутствии бикарбоната кальция в щелочной среде может преобразовываться в карбонатапатит по следующей схеме:

$$CaCO_3 + H^+ + HCO_3^- \rightarrow Ca(HCO_3)_2 + \quad (1)$$

$$+ 3Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(HCO_3)_2 \rightarrow 3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaCO_3 + H_2O + CO_2 \uparrow . \quad (2)$$

$$3Ca_3(PO_4)_2 + CaCO_3 \rightarrow Ca_{10}[PO_4]_6 \cdot CO_3 \quad (3$$

Карбонатапатит

Реакция (1) может иметь место в растворах в диапазоне pH 6.4—10,25. Реакция (2) сопровождается выделением CO_2. Углекислый газ при определенных условиях ([15]) может диффундировать из карстовых вод в атмосферу пещеры, а также расходоваться на жизнедеятельность пещерных микроорганизмов.

Первая находка карбонатапатита (подолита) в заполнителе карстовых полостей Горного Крыма представляет определенный интерес для минералогов, литологов и спелеологов.

Институт минеральных ресурсов
Симферополь

Поступило
6 VI 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] И. И. Гинзбург, И. А. Рукавишникова, Минералы древней коры выветривания Урала, Изд. АН СССР, 1951. [2] Ю. Н. Занин, Ю. С. Ощепков, Бюлл. МОИП, отд. геол., 42, № 6 (1967). [3] Г. А. Максимович, Пещеры, в. 6 (7), Пермь, 1966. [4] В. И. Михеев, Рентгенометрический определитель минералов, 1957. [5] Z. S. Atschuler, E. A. Cisney, J. H. Barlow, Am. Mineral., 38, 328 (1953). [6] W. M. Tuddenham, R. J. P. Lyon, Anal. Chem., 32, 1630 (1960). [7] Н. Ф. Андриевская, А. А. Круглова, О. В. Щипанова, Зап. Всесоюзн. мин. общ., 46, в. 6 (1967). [8] S. R. Silverman, R. K. Fuyat, J. D. Weiser, Am. Mineral., 37, 211 (1952). [9] В. И. Чирвинский, Зап. Киевск. общ. естествоисп., 20, в. 3 (1908). [10] У. А. Дир, Р. А. Хауи, Дж. Зусман, Породообразующие минералы, 5, 1966. [11] А. И. Болдырев, Л. И. Морозова, Минерал. сборн., № 20, в. 2, Львов, 1966. [12] R. A. Gulbrandsen, J. R. Kramer et al., Am. Mineral., 51, № 5—6 (1966). [13] Г. О. Бачинський, Тафономія антропогенових і неогенових місцезнаходжень наземних хребетних України, Киев, 1967. [14] А. С. Михайлов, Геохимия, № 7 (1968). [15] В. Н. Дублянский, В. А. Супрычев, ДАН, 193, № 5 (1970).