

УДК 549.752/753 (476)

Н.А. Махнач

НЕОБЫЧНАЯ АПАТИТОВАЯ МИНЕРАЛИЗАЦИЯ В КВАРЦЕВО-ГЛАУКОНИТОВЫХ ПЕСКАХ ПАЛЕОГЕНА БЕЛАРУСИ

В палеогеновых кварцево-глауконитовых песках на месторождении писчего мела Росс в Волковыском районе обнаружены светло-серые неплотно литифицированные стяжения (конкреции) неправильной формы. Они были исследованы рентгендифрактометрическим, рентгенфлуоресцентным и спектральными методами. Мелкопесчаный обломочный скелет стяжений сцементирован апатитом. Концентрация P_2O_5 в них составляет 7–8%. В отличие от изученного для сравнения бесспорно гипергенного четвертичного апатита (натечная корка на ископаемом зубе мамонта) светло-серые конкреции содержат повышенные количества серы (0,5–0,6% SO_3), стронция (1500 мг/кг), бария (240 мг/кг), бора (75 мг/кг), иттрия (55 мг/кг), лантана (60 мг/кг). Происхождение стяжений, скорее всего, связано с процессами диагенеза в осадке, перекрытом мелководным морем. Также не исключается вероятность их формирования в плейстоцене в результате гляциотектонического воздействия на динамику и химические особенности подземных вод. Высказано предположение о том, что некоторые кварцево-глауконитовые пески можно рассматривать как разновидность удобрения, содержащего фосфор (а также бор) в относительно легко растворимой и, следовательно, доступной растениям форме.

Введение

В платформенном чехле Беларуси кварцево-глауконитовые пески различной стратиграфической принадлежности зачастую выступают вмещителями фосфатных (апатитовых) аутигенных образований [1]. Наиболее значительные залежи фосфоритов локализованы в песках (реже в мергелях и опесчаненных мелах) мелового возраста и в песках палеогена. Основными формами скопления фосфатного материала в этих отложениях являются темно-серые, темно-бурые, иногда почти черные плотные, трудно дробимые мелкие и крупные (до дециметра и более в диаметре) желваки, а также фосфоритные плиты.

В настоящей статье приводятся первые результаты изучения иной морфологической разности сцементированных апатитом тел. Это светло-серые неплотно литифицированные стяжения (конкреции) неправильной формы, обнаруженные в палеогеновых кварцево-глауконитовых песках на месторождении писчего мела Росс в Волковыском районе. Минеральный и химический состав стяжений рассматривается на фоне аналогичных характеристик натечной апатитовой корки толщиной до 7 мм, выстилающей поверхность ископаемого зуба мамонта. Этот образец, переданный автору П.Ф. Калиновским, происходит из песчано-гравийного карьера «Сморгонь». Условия залегания находки неизвестны, но апатит здесь бесспорно гипергенный четвертичный, образовавшийся в непосредственной близости от биогенного источника кальция и фосфора.

Условия залегания апатитовых стяжений

Рассматриваемые образования обнаружены в толще, вскрытой карьером в 4 км к югу от юго-западной окраины поселка Красносельский Волковыского района и имеющей следующее строение:

- 1) красновато-бурые разнотернистые, преимущественно среднетернистые глинистые флювиогляциальные пески сожского возраста (0,0–1,7 м);
- 2) зеленовато-серые хорошо отсортированные мелкозернистые кварцево-глауконитовые пески (1,7–4,6 м);

3) такие же пески, включающие горизонтально ориентированную «отмостку» темно-бурых, иногда черных, твердых фосфоритовых желваков размером до 5–6 см (4,6–4,8 м);

4) зеленовато-серые (с более интенсивным, чем в материале слоя 2, зеленым оттенком) отсортированные мелко- и тонкозернистые кварцево-глауконитовые пески (4,8–5,8 м);

5) мел писчий белый, разбитый на блоки вертикальными и горизонтальными трещинами (5,8–11,0 м, вскрытая мощность).

По верхнему контакту прослеживается серия надвигов, плоскости которых наклонены под углом 60–70° к горизонтали. Высота “зубцов” составляет от 20 до 60 см. Расстояние между ними в стенке – 30–60 м.

Описанная толща является фрагментом мощной скибовой Песковской гляцио-дислокации. Согласно Э.А. Левкову [2] нормальная полная последовательность горизонтов в дислокации включает туронский и коньякский мел, кварцево-глауконитовые пески киевской свиты палеогена, неогеновые гумусированные супеси и суглинки, четвертичные флювиогляциальные и моренные отложения.

Светло-серые стяжения (конкреции) угловатой неправильной формы (часто удлиненные) размером от 2 мм до 7–8 см беспорядочно рассеяны в слое 2, где они составляют примерно 10% массы осадка. Это, как правило, неплотно литифицированные образования. Некоторые (наиболее рыхлые из них) при небольшом усилии можно разломать руками. На сколе стяжений не прослеживается концентрического строения, трещин или полостей. Своим обликом и внутренним строением описываемые образования напоминают обычные в зоне гипергенеза карбонатные конкреции, однако, как показала проверка, не вскипают при погружении в раствор соляной кислоты.

Методика исследования

Гранулометрический анализ песка, включающего светло-серые стяжения, выполнен методом ситования.

Содержания химических макроэлементов определены методом рентгенфлуоресцентного анализа на установке СРМ-18 (аналитик А.Б. Комаров) и выражены в форме оксидов (за исключением концентрации Cl). Макрохимическому анализу подвергались как конкреции в целом, так и материал грубой протоочки, пропущенный через сито с размером ячейки 0,05 мм (т.е. состоящий преимущественно из частиц вторичного цемента).

Концентрация микроэлементов измерена С.Л. Трошиной и Б.Е. Островской путем полуколичественного спектрального анализа на приборе АИ-1024.

Минеральный состав определен рентгендифрактометрическим методом на установке ДРОН-3 с медным анодом и графитовым монохроматором (аналитик Л.П. Евстратенко).

Микроморфологический анализ осуществлялся путем изучения шлифов под минералогическим поляризационным микроскопом.

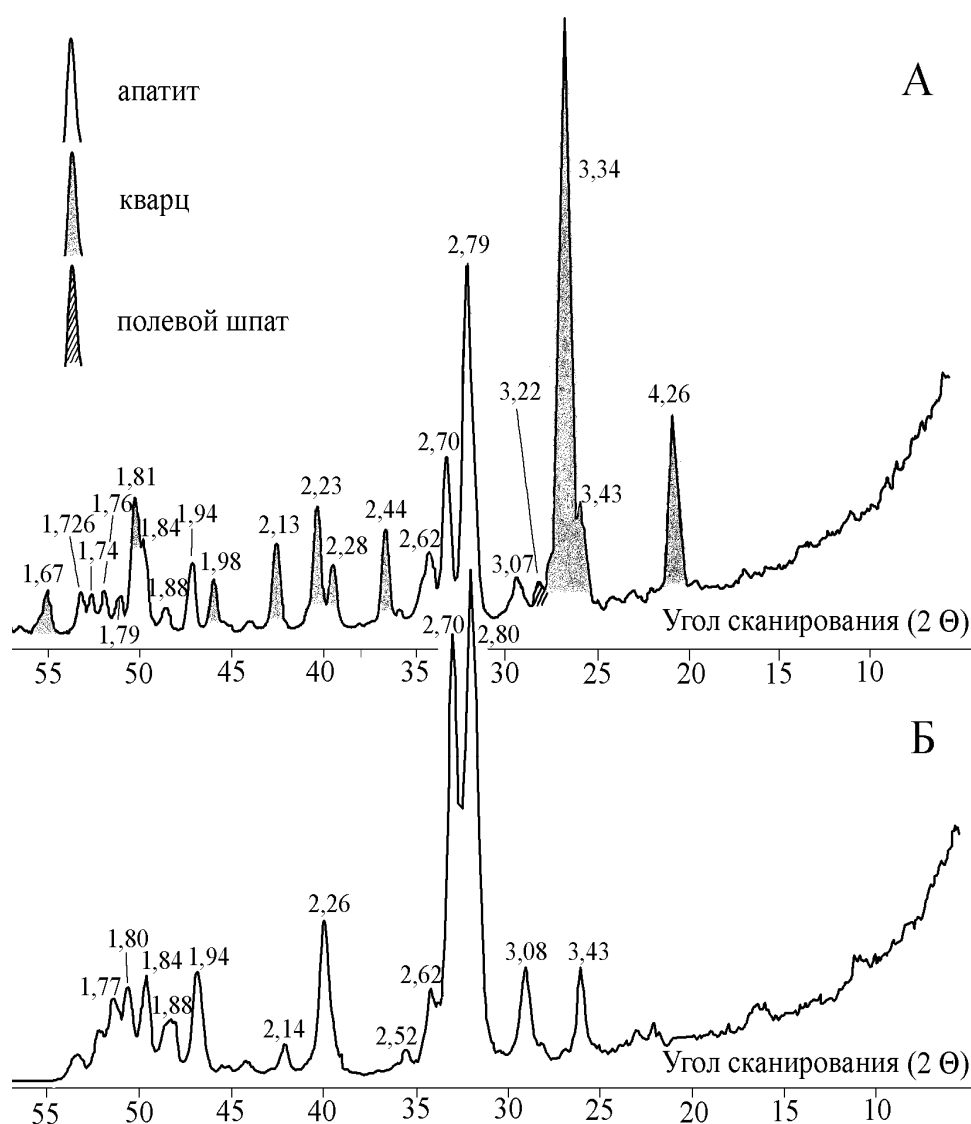
Описание и интерпретация результатов

Кварцево-глауконитовый песок, вмещающий светло-серые стяжения, содержит 0,7% крупного песка (1–0,5 мм), 7,6% среднезернистого песка (0,5–0,25 мм), 75,7% мелкого песка и 16,0% фракции мельче 0,1 мм.

Светло-серым стяжениям присущи следующие микроморфологические особенности. В базальном микритовом некоррозионном апатитовом цементе заключены преимущественно мелкопесчаные обломочные зерна. Частицы полевых шпатов и глауконита имеют, как правило, свежий облик. В шлифах видны овальные и почковидные

апатитовые зерна диаметром 0,10–0,15 мм, четко отграниченные от окружающей массы цемента, – по-видимому, фосфатизированные остатки морских организмов. Трещин (открытых либо залеченных более поздними генерациями цемента) не заметно.

На рентгенодифрактограммах (рисунок, а), полученных по образцам стяжений, выявлены рефлексы 3,43; 3,07; 2,79Å (наиболее сильный); 2,70Å (второй по значению); 2,62; 1,94; 1,88; 1,84; 1,79; 1,76; 1,74 и 1,726Å, близкие к величинам отражений эталонных фторапатита, карбонат-фторапатита (франколита), карбонат-апатита (подолита) и хуже соответствующие рентгеновским характеристикам хлорапатита [3]. Серия рефлексов свидетельствует о присутствии кварца, а малый пик 3,22Å – об участии полевого шпата. Набор апатитовых рефлексов почти идентичен выявленному при исследовании чистого от обломочной примеси гипергенного апатита (рисунок, б). В последнем объекте обнаружен также отчетливый рефлекс 2,26Å, сходный с одним из отражений (2,256Å) карбонат-апатита (подолита) [3].



а – светло-сероу стяжения из кварцево-глауконитову песков;

б – натечной корки на поверхности ископаемого зуба мамонта

**Рисунок – Рентгендифрактограммы образований,
содержащих апатитовую минерализацию**

Содержания химических макроэлементов в исследованных апатитовых образованиях приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Содержание химических макроэлементов (в весовых процентах) в аутигенных апатитовых образованиях

№	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	MgO	CaO	Al ₂ O ₃	TiO ₂	SO ₃	Cl	MnO	Na ₂ O	$\frac{CaO}{P_2O_5}$
1	0,88	1,68	48,5	7,01	1,21	20,4	1,46	0,24	0,56	0,10	0,03	0,71	2,91
2	0,87	1,44	47,2	7,94	1,01	20,6	1,30	0,21	0,64	0,09	0,02	0,92	2,59
3	0,90	1,87	47,0	7,09	1,49	21,7	1,37	0,32	0,58	0,08	0,02	0,71	3,06
4	0,86	1,66	20,0	30,8	0,31	39,3	2,75	0,19	0,97	0,01	0,05	0,78	1,28
5	0,72	1,29	17,1	31,6	2,07	41,0	2,09	0,19	1,00	0,02	0,05	0,62	1,30
6	0,76	1,27	20,0	30,7	1,40	39,4	2,11	0,19	1,05	0	0,04	0,51	1,28
7	0,72	1,26	16,0	32,3	0,70	42,9	2,05	0,17	1,06	0,02	0,05	0,44	1,33
8	0,01	0,12	0,99	40,5	3,42	54,6	0,10	0,01	0,01	0,01	0,31	1,03	1,35

Примечание – Строки 1–3: в светло-серых стяжениях из кварцево-глауконитовых песков; строки 4–7 (курсивный шрифт): во фракции <0,05 мм протоочки этих стяжений; строка 8: в натечной корке на поверхности ископаемого зуба мамонта.

Малые концентрации хлора (доли процента) отвергают принадлежность главного минерала всех проб к хлористой разновидности апатита.

Доля P₂O₅ в валовых образцах светло-серых стяжений составляет 7–8%. Учитывая степень насыщенности осадка конкрециями, можно оценить средневзвешенное (по слою 2) содержание фосфора (в форме пентаоксида) в 0,7–0,8%, что в 5,8–6,7 раз больше кларкового (0,12%) для четвертичных отложений значения [4].

Соотношение CaO/P₂O₅ в светло-серых стяжениях (2,59–3,06) существенно выше стехиометрического для апатита (1,31). Поэтому часть кальция заключена, по-видимому, в аллотигенном или аутигенном кальците. На это указывает также слишком большой дефицит массы (100% минус сумма оксидов), равный 17,8–18,6% и полностью не объяснимый присутствием воды в глауконите, фтора в апатите, углекислого газа в карбонат-апатите. При этом доля кальцита, вероятно, незначительна, поскольку минерал не зарегистрирован рентгендифрактометрическим методом.

Примерно половина массы стяжений приходится на силикатную часть. Содержание железа невелики (1,4–1,9% в форме Fe₂O₃), что несколько меньше кларка (2,6%) для песчаных (аллювиальных, эоловых) четвертичных отложений Беларуси [4]. Содержание серы (0,56–0,64% SO₃) в 8–9 раз превышает среднее (0,07%) для четвертичных отложений [4], что свидетельствует о вхождении элемента во вторичный цемент.

Его химический состав лучше отражается результатами анализа фракции менее 0,05 мм. Так, соотношение CaO/P₂O₅ в преимущественно аутигенной части четырех изученных стяжений почти соответствует стехиометрическому для апатита (1,31). Дефицит массы в образцах просеянного материала протоочки значительно меньший (до 3%), чем в валовых образцах. На основании данных о содержании фосфора и кальция можно заключить, что фракция мелкого алевролита на 70% и более сложена апатитом. Таким образом концентрат с высоким содержанием полезного компонента может быть получен путем незначительных усилий, потребовавшихся для разрыхления стяжений и просеивания материала. Цемент в большей степени (до величины в 15 кларков) обогащен серой, чем валовые образцы, что еще раз указывает на вхождение элемента в состав аутигенной фазы.

Чистый от обломочной примеси гипергенный четвертичный апатит корки на мамонтовом зубе помимо доминирующих кальция и фосфора содержит повышенные по сравнению со стяжениями из кварцево-глауконитового песка, количества магния и марганца и в то же время почти не включает серы. По-видимому, эти химические особенности являются «метками» отличия среды минералообразования двух рассматриваемых разновидностей апатита.

Очевидные различия регистрируются также в содержаниях микроэлементов (таблица 2).

Таблица 2 – Содержание химических микроэлементов (мг/кг) в светло-серых стяжениях из кварцево-глауконитовых песков (строка 1) и в апатитовой корке на поверхности ископаемого зуба мамонта (строка 2) на фоне кларков для четвертичной толщи Беларуси [6] (строка 3, курсивный шрифт, величины округлены до целочисленных значений).

№	Pb	B	Ni	Co	Cr	V	Zr	Cu	Sr	Ba	Nb	Be	Y	Yb	La
1	13	75	24	6	80	60	600	12	1500	240	10	3	55	4	60
2	–	–	–	–	–	–	–	6	360	170	–	–	–	–	–
3	15	19	12	8	34	29	182	16	110	107	6	3	14	3	31

Примечание – Прочерк означает, что концентрация элемента оказалась ниже предела обнаружения.

Микроэлементная специализация апатитовой корки на зубе мамонта стронциево-бариево-медная, такая же, как у плейстоценовых и голоценовых аутигенных карбонатов [5].

В светло-серых стяжениях из кварцево-глауконитовых песков некоторые микроэлементы содержатся в значительных количествах. В порядке убывания коэффициента концентрации относительно кларка для четвертичных отложений [6] эти элементы выстраиваются в следующий ряд: Sr (13,6) > B (3,95) > Y (3,93) > Zr (3,30) > Cr (2,35) > Ba (2,24) > V (2,07) > Ni (2,0) > La (1,94) > Nb (1,67) > Yb (1,33).

Повышенные (по сравнению с кларковыми) содержания циркония, хрома, ванадия, никеля, возможно, ниобия, вполне могут быть связаны с их обилием в обломочной матрице стяжений. Стронций и барий, во многом сходные по химическим свойствам с кальцием, по-видимому, изоморфно замещают его в апатите. Среди примечательных особенностей микроэлементного состава светло-серых стяжений следует отметить их обогащенность бором, редкоземельными элементами лантаном и иттербием и тесно связанным с редкими землями иттрием.

Апатитовые конкреции, заключенные в кварцево-глауконитовых песках, могли образоваться на различных стадиях седименто- и литогенеза.

То, что конкреции залегают *in situ* и не являются переотложенными, вытекает из их локализации в сортированном морском песке без какой-либо грубой, даже мелко-гравийной компоненты.

Ряд особенностей залегания и строения рассматриваемых стяжений свидетельствует также о том, что они вряд ли могут быть продуктами изменения типичных темно-бурых плотных фосфоритовых желваков. Светло-серые стяжения распределены хаотично (а не организованы в горизонтальные слои, как темно-бурые желваки), не имеют концентрического строения, которое могло бы быть обусловлено различной степенью измененности фосфоритовой гальки.

Отсутствие признаков значительного гипергенного изменения погруженных в апатитовый цемент зерен полевых шпатов, глауконита, биогенных фосфатов указывает

на то, что материал обломочного скелета в течение длительного времени (вскоре после накопления песчаной толщи) был изолирован от воздействия атмогенных агентов выветривания.

Возможность диагенетического образования светло-серых стяжений в среде морских вод (талассогенных поровых растворов) подтверждается значительной концентрацией стронция и серы, не присущей бесспорно гипергенному четвертичному апатиту. В таком случае какие-то особенности геохимической обстановки формирования светло-серых рыхлых стяжений были отличными от тех, которые обеспечили образование типичных темно-бурых фосфоритовых желваков.

Угловатая неправильная форма предполагает, что в настоящее время обсуждаемые конкреции находятся в обстановке, не соответствующей обстановке их образования, и постепенно разрушаются.

Таким образом, комбинация особенностей залегания, строения и вещественного состава светло-серых конкреций наиболее стройно увязывается с гипотезой об их диагенетическом происхождении в осадке, еще перекрытом мелководным морем.

Вместе с тем нельзя полностью исключить вероятность формирования апатитовых стяжений и в четвертичное время, а именно в процессе образования Песковской скибовой гляциодислокации. Выжимавшиеся из-под ледника насыщенные углекислотой воды могли способствовать растворению палеогеновых фосфатов, а при подъеме к поверхности дегазироваться вследствие спада давления и достигать состояния насыщения относительно апатита. Этому же могло способствовать периодическое частичное промерзание толщи, обуславливающее повышенную минерализацию остаточного незамерзшего раствора.

Заключение

1. Наряду с темно-серыми и темно-бурыми плотными желваками и плитами одной из форм апатитовой минерализации в кварцево-глауконитовых песках палеогена выступают светло-серые неплотно литифицированные конкреции, содержащие 7–8% P_2O_5 . Концентрат с содержанием апатита в 70% и более легко получается путем механического разрыхления конкреций и просеивания материала через сито с размером ячейки 0,05 мм.

2. Исследованные конкреции содержат повышенные (по сравнению с кларками для четвертичных отложений Беларуси) количества серы, стронция, бария, бора, иттрия, лантана, чем отличаются от рассмотренного для сравнения гипергенного четвертичного апатита.

3. Комбинация особенностей залегания, строения и вещественного состава конкреций непротиворечиво увязывается с гипотезой об их диагенетическом происхождении в осадке, перекрытом мелководным морем. Также не исключена возможность их формирования в плейстоцене в результате гляциотектонического воздействия на динамические и химические особенности подземных вод.

4. Наличие микритового неплотно литифицированного апатитового компонента в кварцево-глауконитовых песках позволяет по-новому взглянуть на них с утилитарных позиций. Их можно рассматривать не только как почвенный мелиорант, содержащий природный сорбент глауконит, но и как разновидность удобрения, из которого фосфор (а также бор) могут переходить в растворенную, доступную растениям форму.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вечер, В.А. Фосфориты / В.А. Вечер, Д.Г. Чуйко, А.А. Романовский // Полезные ископаемые Беларуси. – Минск : Адукацыя і выхаванне, 2002. – С. 298–304.

2. Левков, Э.А. Гляциотектоника / Э.А. Левков. – Минск : Наука и техника, 1980. – 280 с.
3. Михеев, В.И. Рентгенометрический определитель минералов / В.И. Михеев. – М : Госгеолтехиздат, 1957. – 868 с.
4. Бордон, В.Е. Кларки породообразующих элементов в четвертичных отложениях Беларуси / В.Е. Бордон [и др.] // ДНАН Беларуси. – 2003. – Т. 47. – № 1. – С. 104–106.
5. Махнач, Н.А. Аутигенные карбонатные минералы в четвертичных отложениях Беларуси / Н.А. Махнач. – Минск : Белорусская наука, 2007. – 215 с.
6. Бордон, В.Е. Кларки микроэлементов в четвертичных отложениях Беларуси / В.Е. Бордон [и др.] // ДНАН Беларуси. – 2002. – Т. 46. – № 6. – С. 80–82.

N.A. Makhnach. Unusual Apatite Mineralization in Paleogene Quartz-Glauconite Sand In Belarus

Light grey loosely lithified irregularly shaped concretions are found in Paleogene quartz-glauconite sand within the Ross chalk field in Volkovysk region. They are investigated using X-ray diffraction, X-ray fluorescence and spectral methods. Fine sand clastic skeleton of concretions is cemented by apatite. Concentration of P_2O_5 in them reaches 7–8%. In contrast to undoubtedly hypergenic Quaternary apatite (incrustation on a mammoth tooth) studied for comparison, light grey concretions contain increased amounts of sulfur (0.5–0.6% of SO_3), strontium (1500 ppm), barium (240 ppm), boron (75 ppm), yttrium (55 ppm), lanthanum (60 ppm). The origin of the concretions is likely connected to diagenetic processes in sediments, covered by a shallow sea. Also, the possibility of their formation in the Pleistocene due to glaciotectionic impact on groundwaters dynamic and chemical features can't be excluded. It is argued that some quartz-glauconite sands may be considered as varieties of fertilizers including phosphorus (as well as boron) in the easily dissolved and, therefore, plant available form.