

УДК 549.562

ФОСФОРИТИ З ПАЛЕОГЕНОВИХ ВІДКЛАДІВ КРИМУ

П. Білоніжка, Ю. Дацюк

*Львівський національний університет імені Івана Франка
вул. Грушевського, 4, м. Львів, 79005, e-mail: mineral@franko.lviv.ua*

Описано поширення фосфоритів у відкладах Гірського Криму. За допомогою дифрактометричного аналізу вивчено фазовий склад фосфоритів палеогену з правобережжя р. Бодрак. З'ясовано, що фосфорити представлені карбонатфторапатитом з домішками кварцу, кальциту, глауконіту і піриту. Електронномікроскопічними дослідженнями в апатиті виявлено коколітофорида, сітчасті бактеріальні утворення і фрагменти губок. На підставі проведених досліджень і аналізу літературних даних зроблено висновок, що головним джерелом фосфору були підводні гідротерми, які надходили у шельфові зони морських басейнів. Підвищений вміст фосфору на шельфі сприяв розвитку коколітофорид та інших організмів, які його акумулювали. Після відмирання організмів і їхньої мінералізації відбувалось виділення фосфору й утворення фосфориту.

Ключові слова: фосфорити, палеогенові відклади, карбонатфторапатит, електронномікроскопічні дослідження, коколітофорида, шельфові зони, Гірський Крим.

У Криму фосфорити відомі в другому пасмі Кримських гір, де виходять на земну поверхню. Вони трапляються в околиці м. Інкерман, на правобережжі р. Бодрак біля печерного м. Бакли і в Білогірському р-ні на межі верхньокрейдових і палеогенових відкладів, а також на крутих скелястих схилах г. Бурундук-Кая, уздовж лівого берега р. Мала Карасівка на контакті відкладів датського і монетського ярусів та в нижній частині еоцену [6]. У цих районах фосфорити є у вигляді жовен, фосфатизованих губок, ядер моллюсків.

У межиріччі Бодрака і Качі жовна і розсіяні зернисті агрегати фосфоритів відомі у відкладах верхнього валанжину (схили гір Білої і Різаної), готериву (яр Кояс-Джилга близько смт Наукове і г. Сельбухри), на межі верхнього альбу і сеноману (схили г. Сельбухри, околиці с. Прохолодне), у верхній частині маастрихту (лівобережжя р. Бодрак, г. Беш-Кош, схил г. Савук-Кая) і в основах танетського й іпрського ярусів (с. Старосілля, с. Скалисте) [7].

Серед них найбільше поширені фосфорити на межі мергелів танетського і глауконітових глин іпрського ярусів. Це найбільший рудопрояв фосфоритів у Криму.

Мінеральний склад, мікроструктурні особливості й умови утворення кримських фосфоритів довгий час були не вивчені. В монографії Д. Коваленка, В. Семенова [6] лише зазначено, що у фосфатизованій породі, яка залягає на межі маастрихтського і датського ярусів, вміст P_2O_5 коливається від 0,85 до 5,0 %, а в фосфатизованих ядрах моллюсків – від 12–18 до 22 %.

Під час проведення другої навчальної геологічної практики студентів у Криму ми відібрали взірці фосфоритів на контактах між піщаними глауконітовими мергелями верхнього маастрихту і вапняковистими пісковиками датського ярусів та мергелями танетського і глауконітовими глинами іпрського ярусів на правобережжі р. Бодрак у північно-східній околиці с. Скалисте і печерного м. Бакли.

У цих районах жовна фосфоритів залягають на нерівних розмитих поверхнях підстильних порід. На розмитій покрівлі верхнього маастрихту місцями трапляються заглибини (кишені розливу) до 40–60 см, заповнені перемитим пісько-карбонатним матеріалом, що збагачений глауконітом, уламками викопної фауни, дрібними жовнами та розсіяними зернистими агрегатами фосфоритів. Більше скупчень жовен фосфоритів трапляється на контакті мергелів танетського і глауконітових глин іпрського ярусів. Тут розмір жовен фосфоритів коливається від часток сантиметра до 10–15 см, а найчастіше дорівнює 4–6 см.

Форма жовен округла, видовжена, іноді неправильна. Їхня поверхня нерівна, горбиста, часом гладка або містить численні ямки округлої форми, інколи видовжені заглибини, заповнені карбонатною пісько-глинистою породою. Нерідко трапляються жовна фосфоритів, чорна поверхня яких пронизана численними тонкими ниткоподібними, хаотично розміщеними утвореннями фосфату світло-сірого кольору (рис. 1).

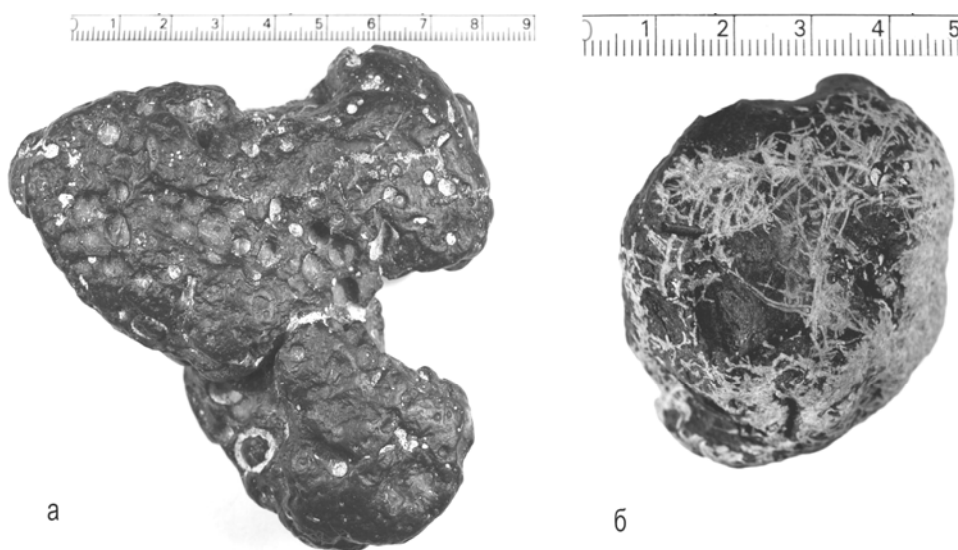


Рис. 1. Жовна фосфоритів.

На поперечному зломі жовен чорного фосфориту добре видно, що їхня зовнішня поверхня має тонку (2–3 мм) облямівку чорного кольору, а середня частина неоднорідна і представлена карбонатною піщано-глинистою породою, серед якої спостерігають скупчення фосфату коричневого кольору (рис. 2, а). Характерною особливістю оранжевого фосфориту є те, що на його поперечному розрізі спостерігають тонкі видовжені пори і більші порожнини (капіляри), характерні для викопних залишків рослин (рис. 2, б, 3).

Дослідження мінерального складу фосфоритів проводили на підставі дифрактометричного аналізу¹. На аналіз відібрано проби фосфатів чорного, коричневого і світло-сірого кольорів з фосфоритів, поширених у підшві карбонатних глауконітових глин іпрського ярусу, а також фосфати світло-коричневого і оранжевого кольорів з кишень розмиву на межі верхньокрейдових і палеогенових відкладів.



Рис. 2. Поперечні сколи чорного (а) і оранжевого (б, $\times 36$) фосфоритів.

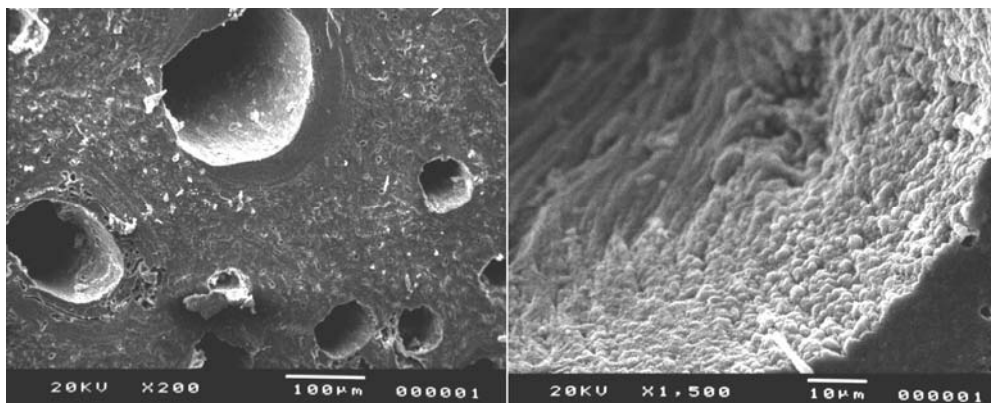


Рис. 3. Мікроструктура поверхні оранжевого фосфориту.

На дифрактограмі чорного фосфату спостерігали такі відбиття: 3,86; 3,46; 3,18; 3,05; 2,79; 2,69; 2,62; 2,5; 2,28; 2,24; 2,13; 2,08; 2,06; 1,993; 1,938; 1,878; 1,840; 1,790; 1,760; 1,742; 1,725 Å й ін. (рис. 4, 1). Вони близькі до міжплощинних відстаней карбонатфторпатиту. Дифрактограми фосфатів коричневого і світло-сірого кольорів подібні до диф-

¹ Аналізи виконано в міжкафедральній лабораторії рентгеноструктурного аналізу геологічного факультету Львівського національного університету імені Івана Франка. Аналітик А. Дворянський.

рактограми чорного апатиту. У вигляді домішки, особливо в коричневому апатиті є тонкодисперсний кварц (4,24; 3,34 Å).

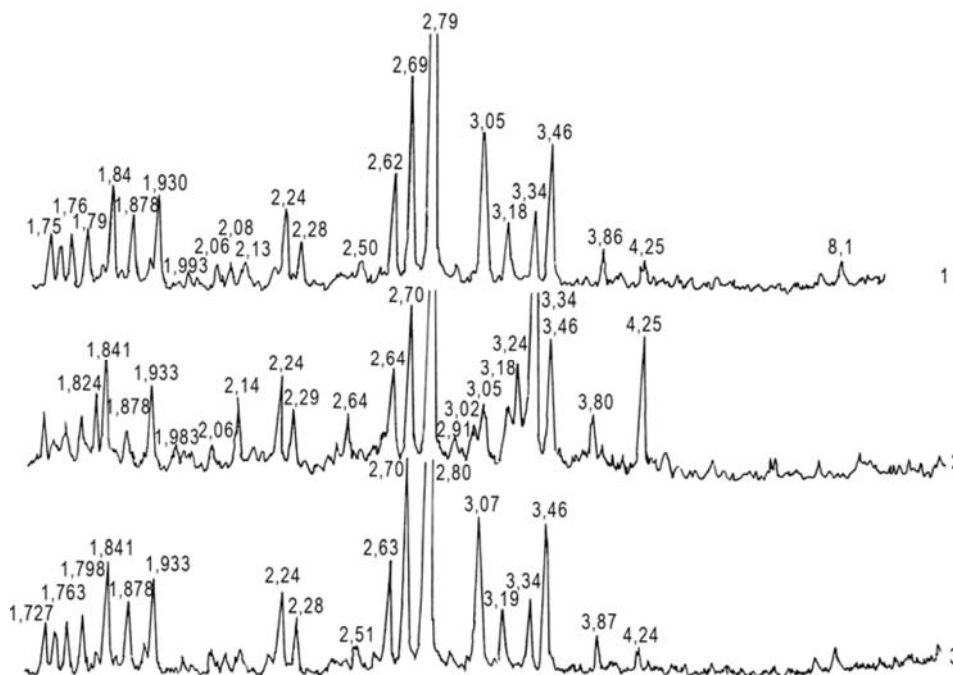


Рис. 4. Дифрактограми апатитів з жовен фосфоритів, поширених на межі палеоценових і еоценових відкладів Гірського Криму. Апатит: 1 – чорний; 2 – коричневий; 3 – світло-сірий.

Для визначення фазового складу домішок жовна фосфориту подрібнювали й обробляли розчином 10 % HCl з нагріванням. На дифрактограмі нерозчиненого залишку спостерігають відбиття глауконіту (10,1; 5,0; 4,55; 3,63; 3,33; 2,89; 2,58; 2,28; 2,21; 2,13 Å та ін.), змішаношаруватого утворення гідроліта–сметит (10,3 Å), а також кварцу (4,24; 3,34 Å) та піриту (3,10; 2,69; 2,42; 2,21; 1,908; 1,796; 1,629; 1,550; 1,498 Å та ін.).

Оранжевий і світло-коричневий фосфати за мінеральним складом також відповідають карбонатфторапатиту. На їхніх дифрактограмах є відбиття 4,04; 3,86; 3,45; 3,05; 2,79; 2,69; 2,62; 2,28; 2,23; 2,12; 1,93; 1,876; 1,837; 1,790; 1,740; 1,725 Å та ін. (рис. 5). Крім того, оранжевий апатит містить значні домішки кварцу (4,25; 3,34 Å) і кальциту (3,03 Å).

Для вивчення мікроструктурних особливостей кримських фосфатів та їхнього походження проведено електронномікроскопічні дослідження. На аналіз відібрано сколи чорного, світло-сірого, коричневого, оранжевого і світло-коричневого апатитів. Свіжі сколи апатитів наклеювали на латунні циліндрики зворотним від сколу боком і на них напилювали тонкі шари міді методом термічного напилення у вакуумному запилювачі ВУП-5. На кожен столик наклеювали по чотири–п'ять сколів з різних ділянок фосфоритів для того, щоб охопити найбільшу різноманітність проб.

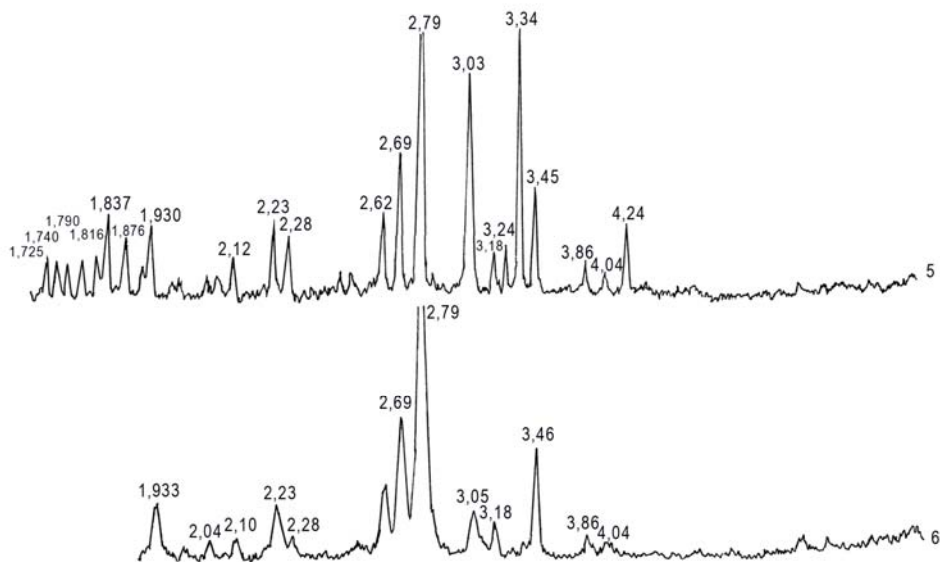


Рис. 5. Дифрактограми апатитів з фосфоритів, поширених на межі верхньокрейдових і палеогенових відкладів Гірського Криму. Апатит: 5 – оранжевий; 6 – світло-коричневий.

Металізовані поверхні сколів апатитів досліджували на сканувальному електронному мікроскопі JEOL-T220A на кафедрі фізики Землі. Для фотографування використовували збільшення від 1 000 до 20 000 разів.

Для розшифрування мікроструктур досліджуваних фосфоритів використовували атласи фотографій мікроструктур океанських фосфоритів Г. Батуріна, В. Дубінчука [2] і Ю. Міртова, Ю. Заніна, Н. Красильнікової [8].

На електронномікроскопічних фотографіях апатитів з кримських фосфоритів спостерігають фосфатизовані добре збережені форми коколітофторид (рис. 6, 7), сітчасті бактеріальні утворення (рис. 8) і фрагменти губок у капілярах фосфатизованих водоростей (рис. 10).

Бактеріоморфні утворення в гладких і зернистих виділеннях фосфоритів описані багатьма дослідниками [1, 2, 5, 9, 10, 14]. Зокрема, Ю. Занін зі співавт. [5] описав бактеріоморфні утворення у фосфоритах Східноєвропейської платформи, Марокко, Колумбії і Флориди. У фосфоритах Єгор'євського і Палпінського родовищ Східноєвропейської платформи науковці поряд з коколітоподібними формами виявили паличкоподібні, а також сітчасті й ниткоподібні утворення та коколіти у вигляді розрізних індивідів розміром 1,0–3,5 мкм у порожнинах черепашок більших організмів. Подібні утворення є у фосфоритах Криму (рис. 9).

Зазначимо, що бактеріальні виділення у вигляді правильних кокоподібних форм визначені А. Сеньковським [9] у фосфоритах з альб-сеноманських відкладів Волино-Поділля і Передкарпаття.

Коколітофториди – це своєрідні нанопланктонні одноклітинні організми, оболонка яких у вапняках вкрита різними за формою і розмірами утвореннями кальциту, а у фосфоритах – фосфатами. Такі утворення названі коколітами.

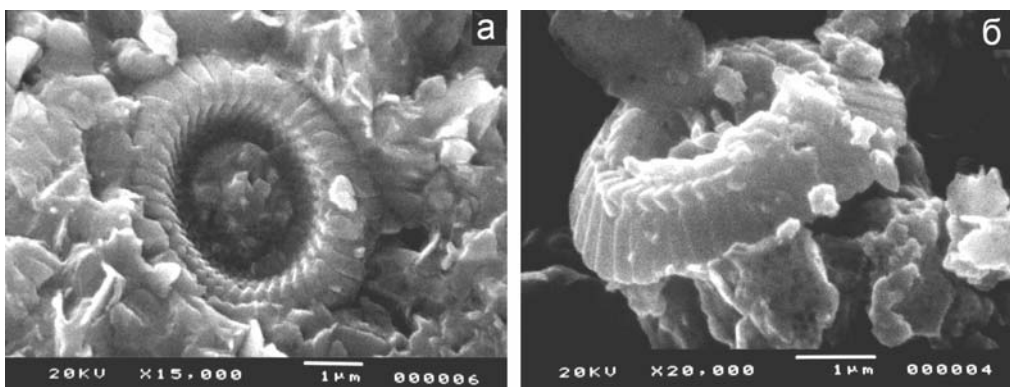


Рис. 6. Коколитофориди в чорному (а) і світло-сірому (б) апатитах.

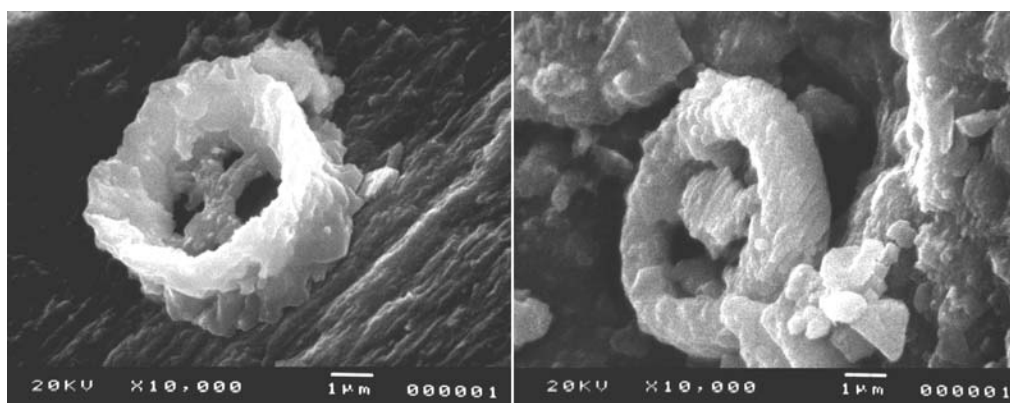


Рис. 7. Коколитофориди в оранжевому апатиті.

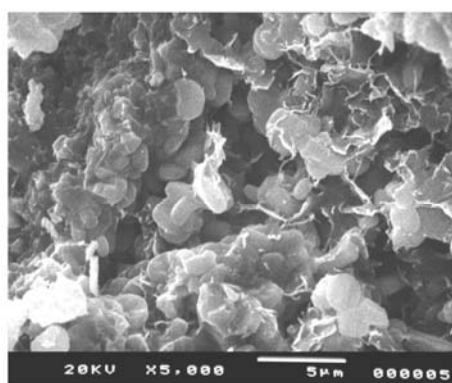


Рис. 8. Дрібнозерниста мікроструктура й сітчасті утворення в чорному апатиті.

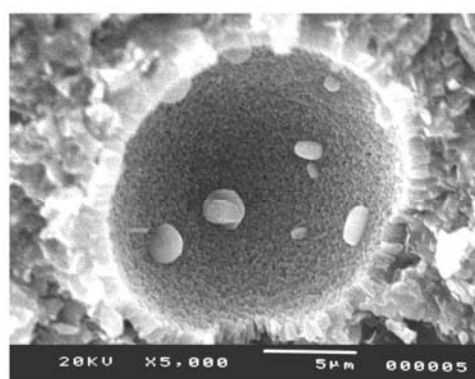


Рис. 9. Розрізнені коколіти в порожнині більшого організму.

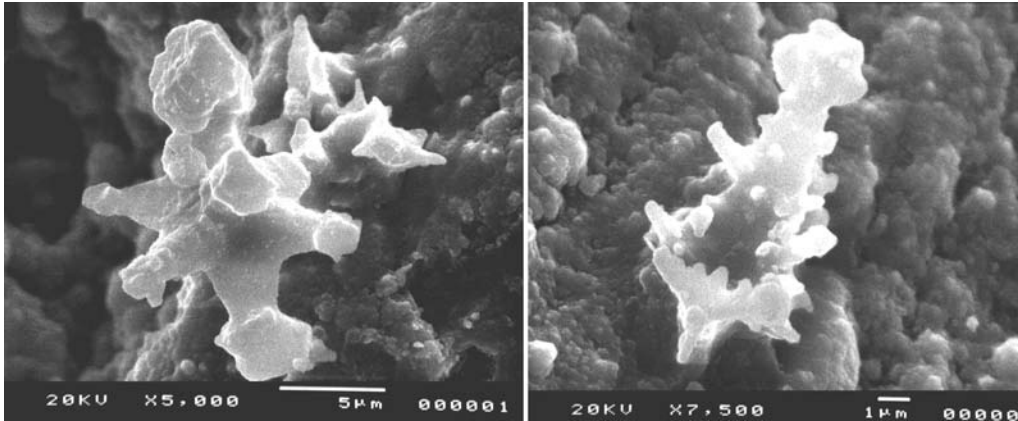


Рис. 10. Фрагменти губок у капілярах фосфатизованих водоростей.

Розмір сучасних коколітофорид коливається від 0,25 до 30 мкм. Вони поширені у водах морів і океанів від поверхні до глибини 150 м. У викопному стані коколіти утворюють потужні товщі вапняків і мергелів.

За даними Н. Шабаніної зі співавт. [14], у середньоеоценовій фосфоритоносній формації Центральних Кизилкумів залишки коколітів наявні погійно. Вони порівняно легко піддаються перекристалізації й у вапняках перетворюються в ромбодричні кристалики кальциту, а у фосфоритах зазнають фосфатизації. У фосфоритах неогену з Флориди виявлено скупчення кристаликів апатиту розміром близько 1 мкм [5].

У кримських фосфоритах також трапляються скупчення мікрокристаликів апатиту (рис. 11), а місцями – добре огранені таблитчасті кристали (рис. 12).

Для вивчення умов утворення фосфоритів необхідно передусім з'ясувати питання про джерела фосфору і способи його акумуляції.

Г. Батурін [1] на підставі дослідження генезису фосфоритів Світового океану дійшов висновку, що осадження фосфориту на дно басейну відбувається в областях апвелінга не хімічним шляхом, а внаслідок його біогенної акумуляції. В процесі мінералізації біогенних решток утворюються фосфорити.

Підтікання глибинних вод у прибережні зони шельфу забезпечує пишний розвиток організмів. Відомо, що фосфор – один з найважливіших біогенних елементів, необхідних для життєдіяльності організмів.

У морські басейни фосфор надходить частково в складі водних розчинів із континентів і головню з надр Землі в процесі вулканізму і після вулканічної гідротермальної діяльності. Вміст фосфору в термальних водах коливається в дуже широких межах – від слідів до 11 г/л [1, 4].

Живі організми для своїх потреб здатні концентрувати фосфор із морської води в тисячі–десятки тисяч разів більше, ніж у водному середовищі. Наприклад, у морських водоростях вміст фосфору становить 350 мг на 100 г сухої речовини (0,35 %), а в морській воді – $7 \cdot 10^{-6}$ % [11]. Звідси неважко розрахувати, що коефіцієнт концентрації або коефіцієнт біогенної акумуляції фосфору становить 50 000. Отже, морські водорості здатні концентрувати з морської води фосфор у 50 000 разів. У цьому полягає надзвичайна сила живого.

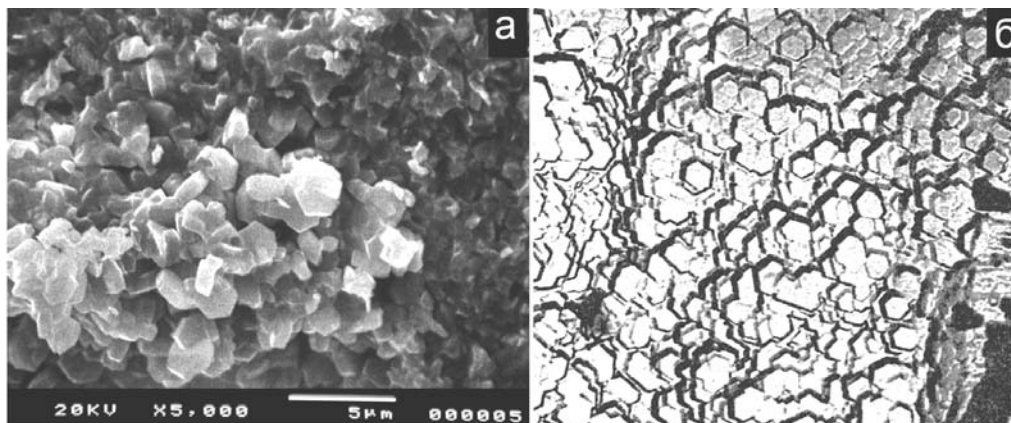


Рис. 11. Мікроструктура апатиту з фосфориту еоценових відкладів Криму (а) і неогенових відкладів з банки Агульянс (б) [1].

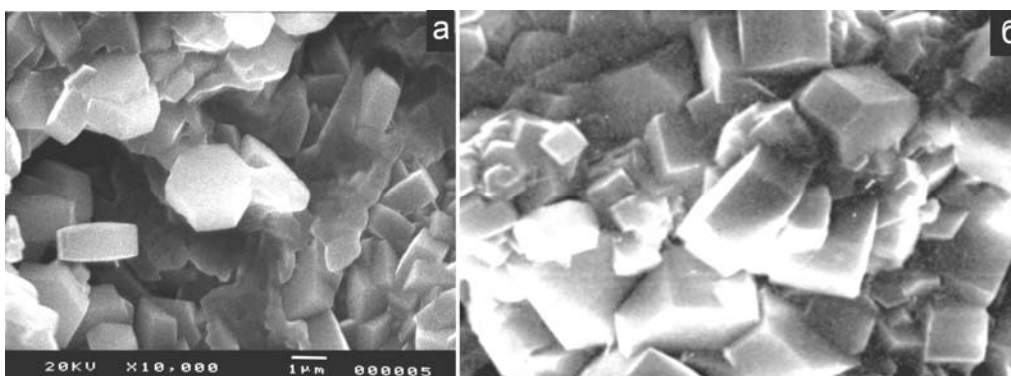


Рис. 12. Таблиці кристали апатиту в чорному фосфориті з еоценових відкладів Криму (а) і короткопризматичні кристали апатиту з підводних гір Тихого океану (б) [2].

З морської води живі організми концентрують також багато інших елементів, у тому числі фтор. Середній вміст фтору у морській воді – $1,3 \cdot 10^{-4}$ %. Підвищений його вміст теж пов'язаний з підводними гідротермальними процесами. Тому не дивно, що фосфати в складі фосфоритів з осадових порід, у тому числі з палеогенових відкладів Криму, представлені карбонатфторапатитом.

Н. Тіхомірова, В. Орленський [12] у лабораторних умовах досліджували фосфатонагромадження ціанобактеріями (синьозеленими водоростями). Унаслідок експериментальних досліджень з'ясовано, що вже через 2 год водорості акумулюють фосфор із водних розчинів. Довкола водоростевих ниток починають утворюватися добре виражені фосфатні оболонки з глобул, які щільно прилягають одна до одної. Рентгенівським аналізом у них виявлено прихованокристалічний фосфат групи апатиту.

Може постати питання: чому фосфорити трапляються не в усьому розрізі відкладів осадових порід, а лише в окремих його частинах? Немає сумніву в тому, що це пов'язано з підводним вулканізмом і гідротермальною діяльністю. Як уже зазначено, у

гірській частині Криму досліджувані фосфорити розміщені на контактах верхньомаастрихтських пісковистих мергелів і вапняковистих пісковиків дату та мергелів танету і глауконітових глин іпру. В обох випадках вони залягають на нерівних розмитих поверхнях підстильних порід. Розмивання карбонатних порід пояснюють впливом морської води, збагаченої вуглекислим газом. Під дією CO_2 кальцит переходить у бікарбонат кальцію, розчиняється і зазнає винесення з місця залягання. Підвищений вміст вуглекислого газу в морській воді також пов'язаний з гідротермами. Характерно, що всюди на поверхнях розмиву карбонатних порід є скупчення глауконіту. А він не може утворюватися із морської води, оскільки вміст силіцію – лише $3 \cdot 10^{-4} \%$, а заліза й алюмінію ще нижчий – $1 \cdot 10^{-6} \%$ [11]. Нашими дослідженнями з'ясовано, що в глинистих відкладах Гірського Криму глауконіт перебуває в парагенетичній асоціації зі смектитами. Їхне утворення також пов'язане з гальміролізом піроклестичного матеріалу і гідротермальними розчинами [3, 13].

Оскільки гідротерми мають підвищений вміст фосфору, то це сприяє бурхливому розвитку нанопланктону. В процесі розкладу решток нанопланктону і діяльності мікроорганізмів відбувалися виділення фосфору й утворення фосфоритів.

Отже, головним джерелом фосфору у відкладах осадових порід є гідротерми, які надходили у шельфові зони морських басейнів з глибин Землі. В умовах підвищеного вмісту фосфору у морській воді відбувається швидкий розвиток нанопланктону, який концентрує фосфор. Унаслідок відмирання організмів і їхньої мінералізації відбувається виділення фосфору й утворення фосфоритів. Рудопрояви фосфоритів у палеогенових відкладах Гірського Криму разом з глауконітом, що перебуває з ними в парагенетичній асоціації, можуть бути використані як комплексне мінеральне добриво для місцевих потреб.

1. Бату́рин Г.Н. Фосфориты на дне океанов. М.: Наука, 1978. 231 с.
2. Бату́рин Г.Н., Дубинчук В.Т. Микроструктуры океанских фосфоритов. М.: Наука, 1979. 202 с.
3. Білоніжка П.М. Сліди вулканізму в палеогенових відкладах Гірського Криму (за даними мінералогічних досліджень) // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. геол. 2002. Вип. 16. С. 96–101.
4. Бродская Н.Г. Роль вулканизма в образовании фосфоритов. М.: Наука, 1974. 199 с.
5. Занин Ю.Н., Горленко В.М., Миртов Ю.В. и др. Бактериоморфные образования в желваковых и зернистых фосфоритах // Геология и геофизика. 1987. № 2. С. 43–49.
6. Коваленко Д.Н., Семенов В.Г. Фосфориты Украины. Киев: Наук. думка, 1964. 179 с.
7. Маленкина С.Ю. Фосфориты Горного Крыма // Полевые практики в системе высшего образования. II международная конф. Крым, п. Трудолюбовка: Тез. докл. СПб. 2007. С. 57–60.
8. Миртов Ю.В., Занин Ю.Н., Красильникова Н.А. Микроструктуры фосфоритов. Атлас фотографий. М.: Наука, 1987. 224 с.
9. Сеньковский А.Ю. Электронномикроскопическое исследование шельфовых фосфоритов мела Вольно-Подольи и Предкарпатья // Геол. журн. 1982. Т. 42. № 4. С. 127–131.
10. Сеньковский Ю.Н., Глушко В.В., Сеньковский А.Ю. Фосфориты Запада Украины. Киев: Наук. думка, 1989. 131 с.
11. Справочник по геохимии / Г.В. Войткевич, А.В. Кокин, А.Е. Мирошников, В.Г. Прохоров. М.: Недра, 1990. 480 с.

12. Тихомирова Н.С., Орлеанский В.К. Моделирование фосфатоосаждения в лабораторных культурах цианобактерий // Литология и полезные ископаемые. 1994. Т. 29. № 1. С. 135–140.
13. Феношин У., Білоніжка П. Проблема генезису глауконіту // Мінерал. зб. 2002. № 52. Вип. 2. С. 138–146.
14. Шабанина Н.В., Бойко В.С., Журавлев Ш, Журавлев Ю.П. О роли нанопланктона в образовании среднеэоценовой фосфоритоносной формации Центральных Кизылкумов // Литология и полезные ископаемые. 1981. № 6. С. 102–106.

PHOSPHORITES FROM PALEOGENE DEPOSITS OF CRIMEA

P. Bilonizhka, Yu. Datsyuk

Ivan Franko National University of Lviv

Hrushevskij Str. 4, Lviv, 79005, e-mail: mineral@franko.lviv.ua

Distribution of phosphorites in the Cretaceous Paleogene deposits of the Mountain Crimean is described. The mineral composition and microstructural features of phosphorites, deposited at the base of calcareous sandstones of Danish stage and the contact of marl clay of tanst and glauconite clays of Ypr on the right side of river Bodrak is studied.

According to x-ray data analysis, phosphorites are represented by carbon-fluorite-apatite with impurities of calcite, quartz, glauconite and pyrite. Electron-microscope studies have revealed the coccolithophores, net bacterial formations and fragments of sponges.

Based on our studies and literature it is concluded that the main source of phosphorous were the underwater hydroterms which entered shelf zones of marine basins. The heightened amount of phosphorous has made favorable conditions for development of coccolithophores and other organisms which have accumulated phosphorus. After their death the release of phosphorous release and the formation of phosphorite have occurred.

Key words: phosphorites, x-ray analysis, carbon-fluorite-apatite, electron microscopic studies, coccolithophores, hydrofluids, glauconite, the shelf zone, Mountain Crimea.

ФОСФОРИТЫ С ПАЛЕОГЕНОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ КРЫМА

П. Билонижка, Ю. Дацюк

Львовский национальный университет имени Ивана Франко

ул. Грушевского 4, г. Львов, 79005, e-mail: mineral@franko.lviv.ua

Описано распространение фосфоритов в Горном Крыму. С помощью дифрактометрического анализа изучено фазовый состав фосфоритов палеогена с правобережья р. Бодрак. Установлено, что фосфориты представлены карбонатфторапатитом с примесью кальцита, глауконита и пирита. Электронномикроскопическими исследованиями в апатитах выявлено кокколитофориды, сетчатые бактериальные образования и фрагменты губок. На основании проведенных исследований и анализов литературных данных сделано вывод, что основным источником фосфора были подводные гидротермы, поступавшие в шельфовые зоны морских бассейнов. Повышенное содержание фосфора благоприятствовало развитию кокколитофорид и других организмов, которые его аккумуля-

мулировали. После их гибели происходило выделение фосфора и образование фосфоритов.

Ключевые слова: фосфориты, палеогеновые отложения, карбонатфторапатит, гидротермы, шельфовая зона, кокколитофориды, Горный Крым.

Стаття надійшла до редколегії 08.11.2011

Прийнята до друку 14.11.2011