

А. П. ЯСЫРЕВ, Н. М. НИКИТИН

7 К ВОПРОСУ ОБ ЭЛЕМЕНТАХ-ПРИМЕСЯХ  
В ИСКОПАЕМОМ КОСТНОМ ФОСФАТЕ

(Представлено академиком Н. М. Страховым 24 IV 1969)

Как известно, в последнее десятилетие к ископаемому костному фосфату был проявлен повышенный интерес, который сделал его объектом не только палеонтологического, но и геохимического изучения.

В СССР значительный вклад в изучение элементов-примесей в костном фосфате ископаемых рыб внесли А. М. Блох и А. В. Коченов, которые пришли к заключению, что в костных остатках фиксируются почти все элементы таблицы Менделеева (<sup>1</sup>). При этом некоторые элементы показывают значительно больший фактор обогащения, чем в хемогенных фосфатных образованиях. Был сделан вывод, что элементы-примеси, накапливающиеся в ископаемых костных остатках, можно использовать в качестве индикатора для поисков соответствующих рудных месторождений.

При изучении закономерностей распределения микроэлементов в желваковых фосфоритах Русской платформы и золотонности мезо-кайнозойского чехла Воронежской антеклизы мы попытались использовать костный фосфат для расшифровки некоторых вопросов обогащения микроэлементами фосфоритов и выяснения геохимических особенностей в формировании золотосодержащих фаций.

В результате проведенных исследований оказалось, что в концентрациях элементов-примесей в костном фосфате мезо-кайнозойского возраста, в сравнении с девонской ихтиофауной, имеются существенные различия.

Костные остатки изучались из двух стратиграфических горизонтов — верхнего мела и верхнего палеоцена. В первом случае они были представлены позвонками и костями рептилий, во втором — зубами и позвонками рыб.

В шлифах дентин зубов имеет однородную структуру: центральная часть заполнена темным веществом. Костные остатки также состоят из изотропного органогенного фосфата, на фоне которого наблюдаются отдельные, обычно пустые малые и большие полости. Для позвонков характерно крупноячеисто-пористое строение. Стенки больших полостей и ячеек повсеместно крустифицированы вторичным хемогенным кристаллическим фосфатом. В некоторых шлифах отмечается заполнение отдельных трубчатых костей кварцевым алевритом, аутигенными выделениями глауконита, целестина и железисто-марганцовистых соединений. На контакте с костными остатками терригенные минералы вмещающих фосфоритов (кварц, циркон, ильменит и рутил) обычно в различной степени корродированы.

Вещественный состав костных остатков и вмещающих хемогенных фосфоритов иллюстрируется табл. 1.

Для установления основного спектра элементов-примесей в костном фосфате использовался спектральный полуколичественный анализ, выполненный по методике ЦНИГРИ на установке ДФС-8.

Определялись химическим анализом: В, Cu, Zn, U, Th, Ti, Zr, V, TR (сумма) и Hg; Au — пробирным и активационным анализами. В результате проведенных исследований было установлено присутствие в костных остатках Sn, Cu, Pb, Zn, Ni, Co, Be, Ag, Ti, Mn, Cr, V, U, Zr, Sr, B, TR,

Таблица 1

Химический состав костных остатков и хемогенных фосфоритов (%)

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	CaO	MgO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	S <sub>ввал</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C	CO <sub>2</sub>	П. п. п.
Зубы акулы	0,02	0,67	2,73	0,51	Не опр.	43,60	1,82	26,10	1,02	0,49	0,81	0,48	0,004	1,31	3,67	7,48
Кости рептилий	0,44	0,53	0,85	0,44	0,02	52,60	0,04	34,00	0,81	0,10	0,51	0,46	0,003	0,97	3,48	8,51
Желваки (плита) песчанистого фосфорита	44,99	1,91	0,71	0,42	0,02	25,93	0,68	15,77	0,69	0,58	0,70	0,30	0,012	0,50	2,69	6,22
Песчанник кварцевый на глинисто-фосфатном цементе	63,72	2,34	0,94	0,49	0,03	16,18	0,36	10,33	0,50	0,54	0,51	0,23	0,009	0,31	1,87	3,79

Таблица 2

Содержание золота в костных остатках

Геологический возраст	Место отбора образцов	Характеристика кости, остатка	Характеристика вмещ. пород	Число определ.	Содерж. Au, г/г
Pg <sup>2</sup>	Павловский район, Воронежская обл.	Зубы акул	Крупнозернистый кварцевый песок	12	0,015
С <sub>2</sub> st	Тамбовская обл.	То же	Фосфоритовый песчаник	8	0,010
С <sub>2</sub> st	Латвевский карьер, Воронежская обл.	Зубы рыбы-лилы	Фосфорит (плита)	2	0,014
С <sub>2</sub> st	д. Селявное, Воронежская обл.	Кость рептилии	Мел (песчин)	3	0,005
С <sub>2</sub> st	Латвевский карьер, Воронежская обл.	То же	Фосфорит (плита)	2	0,015
	Полнинский фосфоритный рудник, Брянская обл.	» »	Глауконито-кварцевый песок	3	0,025
	Широковский фосфоритный рудник, Курская обл.	Позвонок рептилии	Кварцевый алевроит	8	0,038
	То же	То же	Желвак песчанистого фосфорита и песок	2	0,026
	Павловский район, Воронежская обл.	Позвонок рыбы	Крупнозернистый кварцевый песок	2	0,022

концентрации которых (исключая относительно повышенные содержания Ni и U) в несколько раз меньше их содержаний в одновозрастных желваковых фосфоритах и в 2—3 раза меньше кларковых для осадочных пород (<sup>2</sup>).

В костном фосфате не обнаружены (при чувствительности определения  $10^{-3}$  —  $10^{-4}\%$ ) Sc, Nb, Ga, Ge, As, Mo, Sb, Ba, Hg, Li и Th, которые были зафиксированы во вмещающих фосфоритах. Бедный спектр элемен-

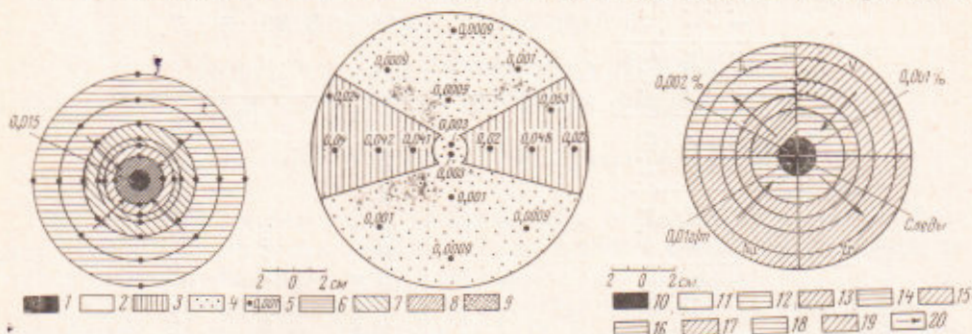


Рис. 1. Схемы распределения Au, Ti, V и Zr в костных остатках и вмещающих их породах. 1 — зуб акулы (Cr<sub>2</sub>st, Тамбовская обл.); 2 — песчаник кварцевый на фосфатно-глинистом цементе; 3 — позвонок рептилии (Cr<sub>2</sub>cm, Щигровский фосфоритный рудник); 4 — алеврит кварцевый; 5 — содержание золота по отдельным точкам (г/т, активационный анализ). Распределение Au: 6 — в пределах кларка для осадочных пород (0,001—0,002 г/т); 7 — превышает кларк в несколько раз (0,003—0,007); 8 — превышает кларк в десятки раз (0,04—0,8); 9 — превышает кларк в 1000 и более раз (1—18); 10 — костный остаток (Латненский карьер Воронежской обл.); 11 — песчанистый фосфорит (плита). Содержание элементов: 12 — V 0,01%, 13 — V 0,004; 14 — Ti 0,35—0,47; 15 — Ti 0,10; 16 — Zr 0,05; 17 — Zr 0,02; 18 — Au 0,04—0,1 г/т; 19 — Au 0,02—0,03 г/т; 20 — вектор максимальных концентраций элемента

тов-примесей в костных остатках мы связываем с влиянием эпигенетического кристаллического фосфата, который, крустификационно выстилал стенки полостей, как бы экранировал органогенный фосфат от обогащения его многими элементами, которые для него было показано на примере девонской ихтиофауны (<sup>4</sup>).

Интересные закономерности в распределении содержаний элемента в костных остатках по отношению к вмещающим породам были выявлены только для Au, Ti, V и Zr.

Данные о средних концентрациях Au в костном фосфате сведены в табл. 2. Пространственная количественная характеристика распределения Au, Ti, V и Zr в породах по отношению к костному остатку иллюстрирует рис. 1.

Обращает на себя внимание следующее:

1. В зубах рыб и костях рептилий из песчаных отложений и фосфоритов фиксируются повышенные концентрации Au (0,01—0,037 г/т, табл. 2), превышающие кларковые для осадочных пород (<sup>2</sup>) в 10—30 раз, причем содержание элемента в позвонках в 2—3 раза выше, чем в одновозрастных зубах рыб. В косточке рептилии из карбонатных пород верхнего мела концентрации Au превышают его кларк для осадочных пород всего лишь в 4—5 раз.

2. На фоне кларковых содержаний Au в песчанике (рис. 1) близ зуба рыбы выделяется зона, радиусом около 1 см, «ураганных» содержаний металла (2—14 г/т). Подобная картина, но менее четкая установлена и в песчанистом фосфорите (плита), вмещающем кость рептилии. Здесь следует отметить, что в фосфоритовой плите было установлено присутствие терригенного тонкого Au в количестве 0,026 г/т (<sup>3</sup>). Кварцевый алеврит, в котором залегает позвонок рептилии, зон обогащения Au не имеет, и его концентрации находятся на уровне кларковых. Нет определенных зако-

померностей и в распределении повышенных содержаний Au в самом позвонке (см. рис. 1).

3. Вблизи костного остатка в фосфоритовой плите отмечается тенденция к обогащению зоны в 3—4 см V и Zr, для Ti — картина обратная (рис. 1).

Таким образом, процесс фоссилизации костных остатков оказывает существенное влияние на перераспределение Au, V, Zr и Ti при диагенезе осадков, который происходит в основном за счет терригенных минералов.

Обогащение Au позвонков с крупным ячеистым строением и зон вокруг костных обломков связано с частичным его высвобождением при разложении кварца, в котором оно фиксируется от 0,002 до 0,004 г/т. Часть металла в этом процессе могла быть высвобождена как за счет терригенного золота, так и глауконита. В последнем содержания Au составили 0,005—0,006 г/т.

Форма переноса золота в рассматриваемых случаях коллоидная, которая в зоне костного остатка, при его фоссилизации, по-видимому, подвергалась собирательной кристаллизации с образованием метаколлоидных форм металла. Ничтожные концентрации Au в косточке рептилии из пещерного мела (0,005 г/т, табл. 2), в котором Au не зафиксировано, вероятно, имеет прижизненное происхождение для морских животных, так как примерно столько же Au отмечено и в слуховой кости современного кашалота (1). Изложенные факты показывают, что образование зон с повышенными концентрациями Au при фоссилизации костных остатков возможно только при условии определенного баланса металла в минеральном составе вмещающих их пород. Факт, что в алеврите обогащение Au зоны близ позвонка не происходит, по-видимому, объясняется динамикой среды при гравитационной седиментации осадка. Это положение находит подтверждение в наличии хорошо выраженных признаков окатанности позвонка. V в процессе фоссилизации костного вещества в подвижную форму переходит из кварца (0,002—0,003%) и ильменита (0,001%), Zr — из циркона. Первый в зоне влияния костного остатка, по-видимому, концентрируется в виде ванадий-порфиринового комплекса или близкого ему соединения; второй, вероятнее всего, сорбируется органическими соединениями. Труднорастворимые минеральные соединения Ti (ильменит и рутил) также частично переходят в легкорастворимые и, видимо, выносятся из поля влияния костных обломков.

Изложенные факты, с одной стороны, заостряют внимание на необходимости проявления в производственной практике определенной осторожности (в противоположность существующему в литературе мнению (1)) при интерпретации содержаний элементов-примесей в костном фосфате в решении ряда вопросов металлогении среды его захоронения. С другой стороны, видна огромная роль органического вещества как в миграции некоторых элементов в осадочных процессах, так и в формировании промышленно-интересных эпигенетических концентраций золота.

Последнее является одной из важнейших проблем геохимии золота в гипергенезе и требует проведения специальных исследований осадочного чехла Русской платформы, особенно в связи с интенсификацией исследований по изучению золотоносности докембрийских конгломератов СССР.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 А. М. Блох, А. В. Коченов, В сборн. Геология месторождений редких элементов, в. 24, 1964. 2 А. П. Виноградов, Геохимия, № 7 (1962). 3 А. П. Яснев, Тр. Центр. н.-и. горно-разв. инст., в. 72 (1967).

Поступило  
24 IV 1969