

В. В. СВИРИДОВ

ОБЩИЕ И ЧАСТНЫЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ КОРРЕЛЯЦИИ ФОСФОРА С ПОРОДООБРАЗУЮЩИМИ ЭЛЕМЕНТАМИ

(Представлено академиком Н. М. Страховым 1 VI 1970)

Графически доказана прямая связь Р с Fe и Mn в некоторых осадочных породах ⁽¹⁾, аналогичная связь P_2O_5 с Fe_2O_3 установлена в железомарганцевых конкрециях ⁽²⁾ и Р с Mn — в осадочных марганцевых рудах ⁽⁴⁾. Такую же связь Р с Mn иногда можно наблюдать в современных осадках, илах и взвешях на основании изучения химических анализов, приведенных в ⁽⁸⁾.

Исследователи часто пытаются выяснить и другую связь — связь распределения фосфора по типам осадочных образований с содержанием фосфора в окружающих магматических породах, вовлеченных в сферу выветривания и разрушения. Но изучение этой связи может быть плодотворным, если будет известна третья связь. Мы имеем в виду связь Р с породообразующими элементами в самих магматических породах.

Нами впервые изучены связи P_2O_5 с породообразующими окислами для разнообразных типов магматических пород Украинского кристаллического щита и некоторых прилегающих структурных зон. При этом мы вычисляли не только общие (парные) — $\gamma_{общ}$, но и частные — $\gamma_{част}$ коэффициенты корреляции. Если при нахождении общих коэффициентов корреляции мы не знаем, какое влияние на связь между двумя окислами оказывает какой-нибудь третий окисел, то частные коэффициенты корреляции позволяют выяснить роль отдельных окислов в их взаимных связях.

Согласно полученным данным, (табл. 1—3), наиболее сильные положительные связи P_2O_5 имеет с MnO. Эта связь настолько сильна, что в редких случаях на нее оказывают влияние другие окислы. Связь P_2O_5 — MnO хорошо перекликается с тем, что мы видели в осадочных породах. В свою очередь, MnO оказывает значительное воздействие на связи P_2O_5 — с SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , FeO, CaO. При этом, когда исключается влияние MnO, то и последние нередко теряют значимую связь с P_2O_5 .

Довольно высокие положительные связи обнаружены у P_2O_5 с FeO. Однако FeO на связь P_2O_5 — MnO не влияет, влияние же MnO на связь P_2O_5 — FeO существует. На связь P_2O_5 — FeO, в общем, влияют немногие окислы. Кроме MnO, это иногда CaO, TiO_2 , Al_2O_3 . (Следует попутно отметить, что в гибридных или неравномерно гидротермально-измененных породах связи между окислами часто являются вторичными и не носят, так сказать, универсального характера). FeO оказывает влияние на те же связи P_2O_5 с другими окислами, что и MnO.

Следующий окисел, всегда обнаруживающий положительную связь с P_2O_5 , — это TiO_2 . Но по сравнению со связями P_2O_5 — MnO и P_2O_5 — FeO на связь P_2O_5 — TiO_2 чаще оказывают влияние все другие окислы, и даже вода.

Связи P_2O_5 с остальными окислами менее стабильны и, очевидно, в большей мере отражают специфику минералогии изученных пород, чем интегрирующие нас общие геохимические тенденции.

Несколько подробнее следует остановиться на связях P_2O_5 с MnO, FeO и TiO_2 . Эти связи хорошо подтверждаются ассоциацией апатита с магнетитом, ильменитом (лейкоксеном, сфеном) и амфиболом, т. е. всегда можно видеть параллельный рост или уменьшение этих минералов в породе. Но связь P_2O_5 — MnO непосредственно минералогически не выражена. Mn изо-

А

Б

Таблица 1

г _{общ}	г _{част} при исключении влияния указанных окислов						г _{общ}	г _{част} при исключении влияния указанных окислов					
P ₂ O ₅ — SiO ₂ —0,24	TiO ₂ —0,25	Al ₂ O ₃ —0,17	FeO —0,19	MnO —0,13	MgO —0,26	CaO —0,25	P ₂ O ₅ — SiO ₂ —0,36	TiO ₂ —0,27	Al ₂ O ₃ —0,29	FeO —0,11	MgO —0,37	CaO —0,38	
P ₂ O ₅ — TiO ₂ +0,27	SiO ₂ +0,28	Al ₂ O ₃ +0,33	FeO +0,21	MnO +0,21	MgO +0,15	CaO +0,22	P ₂ O ₅ — TiO ₂ +0,26	SiO ₂ +0,04	Al ₂ O ₃ +0,11	FeO +0,05	MgO +0,24	CaO +0,25	
P ₂ O ₅ — Al ₂ O ₃ +0,24	SiO ₂ +0,17	TiO ₂ +0,31	FeO +0,22	MnO +0,27	MgO +0,30	CaO +0,23	P ₂ O ₅ — Al ₂ O ₃ —0,35	SiO ₂ —0,27	TiO ₂ —0,27	FeO —0,12	MgO —0,57	CaO —0,32	
P ₂ O ₅ — FeO +0,29	SiO ₂ +0,25	TiO ₂ +0,24	Al ₂ O ₃ +0,29	MnO +0,09	MgO +0,28	CaO +0,23	P ₂ O ₅ — FeO +0,42	SiO ₂ +0,26	TiO ₂ +0,35	Al ₂ O ₃ +0,27	MgO +0,51	CaO +0,38	
P ₂ O ₅ — MnO +0,50	SiO ₂ +0,46	TiO ₂ +0,47	Al ₂ O ₃ +0,51	FeO +0,43	MgO +0,47	CaO +0,47	P ₂ O ₅ — MgO —0,37	SiO ₂ —0,37	TiO ₂ —0,35	Al ₂ O ₃ —0,59	FeO —0,47	CaO —0,34	
P ₂ O ₅ — MgO —0,30	SiO ₂ —0,32	TiO ₂ —0,21	Al ₂ O ₃ —0,27	FeO —0,29	MnO —0,25	CaO —0,27	P ₂ O ₅ — CaO —0,26	SiO ₂ —0,29	TiO ₂ —0,25	Al ₂ O ₃ —0,20	FeO —0,17	MgO —0,21	
P ₂ O ₅ — CaO —0,25	SiO ₂ —0,26	TiO ₂ —0,20	Al ₂ O ₃ —0,24	FeO —0,17	MnO —0,16	MgO —0,23	В						
							г _{общ}	г _{част} при исключении влияния указанных окислов					
							P ₂ O ₅ — SiO ₂ —0,53	TiO ₂ —0,44	MnO —0,50				
							P ₂ O ₅ — TiO ₂ +0,43	SiO ₂ +0,29	MnO +0,26				
							P ₂ O ₅ — MnO +0,42	SiO ₂ +0,37	TiO ₂ +0,25				

Примечание. А — диабазы рассланцованные, альбитизированные, актинолитизированные; нижний протерозой (68); Б — габбро, коростеньский и новомир-городский плутоны; верхний протерозой (58); В — габбро-монциты; предыдущие и Октябрьский плутоны (23). Здесь и в табл. 2 и 3 в скобках указано число анализов. Выделены незначимые г_{част} при вероятности 95%.

А

Б

$r_{\text{общ}}$	$r_{\text{част}}$ при исключении влияния указанных окислов							$r_{\text{общ}}$	$r_{\text{част}}$ при исключении влияния указанных окислов		
$P_2O_5 - SiO_2$ -0,32	TiO_2 -0,32	Al_2O_3 -0,22	MnO -0,09	MgO -0,33	CaO -0,24	K_2O -0,41	$H_2O_{\text{общ}}$ -0,25	$P_2O_5 - TiO_2$ +0,34	Al_2O_3 +0,37	FeO +0,18	MnO +0,25
$P_2O_5 - TiO_2$ +0,35	SiO_2 +0,35	Al_2O_3 +0,10	MnO +0,35	MgO +0,28	CaO +0,24	K_2O +0,31	$H_2O_{\text{общ}}$ +0,30	$P_2O_5 - Al_2O_3$ +0,35	TiO_2 +0,37	FeO +0,40	MnO +0,28
$P_2O_5 - Al_2O_3$ -0,58	SiO_2 -0,72	TiO_2 -0,51	MnO -0,56	MgO -0,58	CaO -0,57	K_2O -0,51	$H_2O_{\text{общ}}$ -0,56	$P_2O_5 - FeO$ +0,39	TiO_2 +0,26	Al_2O_3 +0,26	MnO +0,47
$P_2O_5 - MnO$ +0,51	SiO_2 +0,42	TiO_2 +0,51	Al_2O_3 +0,48	MgO +0,54	CaO +0,45	K_2O +0,65	$H_2O_{\text{общ}}$ +0,57	$P_2O_5 - MnO$ +0,55	TiO_2 +0,51	Al_2O_3 +0,52	FeO +0,50
$P_2O_5 - MgO$ +0,40	SiO_2 +0,40	TiO_2 +0,34	Al_2O_3 +0,39	MnO +0,43	CaO +0,30	K_2O +0,31	$H_2O_{\text{общ}}$ +0,40	Б			
								$r_{\text{общ}}$	$r_{\text{част}}$ при исключении влияния указанных окислов		
$P_2O_5 - CaO$ +0,40	SiO_2 +0,58	TiO_2 +0,31	Al_2O_3 +0,38	MnO +0,29	MgO +0,30	K_2O +0,34	$H_2O_{\text{общ}}$ +0,39	$P_2O_5 - MgO$ +0,36	CaO +0,29	K_2O +0,34	
$P_2O_5 - K_2O$ -0,44	SiO_2 -0,50	TiO_2 -0,42	Al_2O_3 -0,33	MnO -0,61	MgO -0,37	CaO -0,39	$H_2O_{\text{общ}}$ -0,35	$P_2O_5 - CaO$ +0,30	MgO +0,20	K_2O +0,27	
$P_2O_5 - H_2O_{\text{общ}}$ +0,44	SiO_2 +0,40	TiO_2 +0,40	Al_2O_3 +0,40	MnO +0,51	MgO +0,44	CaO +0,43	K_2O +0,35	$P_2O_5 - K_2O$ -0,40	MgO -0,38	CaO -0,38	

Примечание. А — щелочные сиениты; Октябрьский плутон; верхний протерозой (42); Б — граниты, гибридные, рапакививидные; Коростеньский плутон; верхний протерозой (39); В — граниты микрокличовые; нижний — средний протерозой (43).

А

Б

$r_{\text{общ}}$	$r_{\text{част}}$ при искл. влияния указанных окислов			$r_{\text{общ}}$	$r_{\text{част}}$ при искл. влияния указанных окислов		
$P_2O_5 - SiO_2$ -0,60	TiO_2 -0,56	Al_2O_3 -0,61	MgO -0,53	$P_2O_5 - SiO_2$ -0,69	TiO_2 -0,20	Al_2O_3 -0,51	MgO -0,49
$P_2O_5 - SiO_2$ +0,47	SiO_2 +0,40	Al_2O_3 +0,46	MgO +0,51	$P_2O_5 - TiO_2$ +0,77	SiO_2 +0,49	Al_2O_3 +0,60	MgO +0,67
$P_2O_5 - Al_2O_3$ +0,42	SiO_2 +0,44	TiO_2 +0,40	MgO +0,54	$P_2O_5 - Al_2O_3$ -0,62	SiO_2 -0,39	TiO_2 -0,23	MgO -0,61
$P_2O_5 - MgO$ +0,33	SiO_2 -0,08	TiO_2 +0,39	Al_2O_3 +0,49	$P_2O_5 - MgO$ +0,71	SiO_2 +0,53	TiO_2 +0,58	Al_2O_3 +0,68

Примечание. А — диабазы с гидротермальными прожилками хлорита, кальцита, калишпата и др.; рифей (40); Б — малиниты — ювиты; верхний девон, зона сочленения Донбасса с Украинским кристаллическим щитом (19).

морфно входит в цветные, рудные и апатит. В апатите (¹) ионы Ca^{2+} могут замещаться ионами Mn^{2+} и анионы $[PO_4]^{3-}$ — анионами $[SiO_4]^{4-}$. В. С. Соболев и Е. А. Костюк (¹⁰), изучая статистически химизм минералов из группы амфиболов, показали, что отрицательные связи отмечены между элементами, которые изоморфно замещают друг друга.

Воспользовавшись анализами работ (³), мы нашли в апатите положительные связи P_2O_5 с MnO и отрицательные — с SiO_2 и Fe_2O_3 .

Отсюда мы вправе сделать вывод, что положительная связь $P_2O_5 - MnO$ в изученных породах свидетельствует, с одной стороны, о взаимной концентрации фосфора и марганца в апатите, после того как часть Ca была замещена Mn , и с другой — об уже упоминавшейся ассоциации апатита. Отрицательная же связь $P_2O_5 - SiO_2$ — это не только отражение антагонизма между феррической и салической частями породы, но и причина замещения P на Si в апатите. В магматических породах часто отмечается отрицательная связь $P_2O_5 - SiO_2$; в ряду пород песчаники — алевролиты — известково-глинистые илы также меньше всего фосфора в песчаниках, т. е. в породах с повышенным содержанием SiO_2 (см. (⁷)).

В заключение хотелось бы подчеркнуть, что в последнее время получены данные об апатите магматических пород как низкотемпературном и нестойком минерале (⁶, ⁹). Реакции растворения и осаждения апатита в гидротермальных или холодных растворах (⁵, ¹²) не исключены для магматических пород, которые подвергаются «обводнению» с начала застывания и на всем протяжении своей длительной истории существования, по крайней мере на изученной территории.

Институт минеральных ресурсов
Симферополь

Поступило
21 V 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Г. Бетехтин, Минералогия, М., 1950. ² И. И. Волков, В. Ф. Севастьянов, В сборн. Геохимия осадочных пород и руд, Матер. VII Всесоюз. литологич. конфер. 1965, «Наука», 1968. ³ З. В. Васильева, В сборн. Апатиты, «Наука», 1968. ⁴ В. И. Грязнов, В кн. Никопольский марганцеворудный бассейн, М., 1964. ⁵ В. А. Казаков, Тр. Инст. геол. наук АН СССР, в. 114, геол. сер., № 40 (1950). ⁶ К. Г. Королев, В кн. Геология месторождений твердых полезных ископаемых, в. 4, экспериментальные и геологические исследования по фосфорному метасоматизму, М., 1968. ⁷ Н. М. Страхов, Основы теории литогенеза, 2, Изд. АН СССР, 1960. ⁸ Н. М. Страхов, Л. Е. Штеренберг и др., Геохимия осадочного марганцево-рудного процесса, «Наука», 1968. ⁹ Ф. Г. Смит, Физическая геохимия, М., 1968. ¹⁰ В. С. Соболев, Е. А. Костюк, В кн. Материалы по генетической и экспериментальной минералогии, 3, Новосибирск, 1965. ¹¹ З. В. Тимофеева, В сборн. Геохимия осадочных пород и руд (Матер. VII Всесоюз. литологич. конфер. 1965), «Наука», 1968. ¹² И. Г. Ченцов, Тр. Инст. геол. рудн. месторожд. петрогр. минерал. и геохим. АН СССР, в. 199, Вопросы геохимии, 5, Изд. АН СССР, 1963.