

UDC 554.493:553.64:551.35:550.4

ГЕОХИМИЯ

Г. Н. БАТУРИН, В. З. БЛИСКОВСКИЙ, Д. А. МИНЕЕВ

РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ В ФОСФОРИТАХ СО ДНА ОКЕАНА

(Представлено академиком Н. М. Страховым 25 VI 1971)

Содержание и состав р.з.э. в фосфоритах различных месторождений освещены в ряде публикаций ((¹⁻³) и др.). Данные же о геохимии TR в фосфатных образованиях, залегающих на дне океана, весьма скудны. Известны результаты анализа лишь одного фосфоритового желвака с шельфа Калифорнии (⁴) и одной пробы глубоководного костного детрита (⁵).

В настоящей работе излагаются результаты исследования геохимии лантаноидов в 8 фосфоритах и 2 обломках костей со дна океана. Краткая характеристика изученного материала дана в табл. 1.

Из образцов, фигурирующих в табл. 1, два (№№ 250—3 и 152—1) являются сравнительно молодыми и, возможно, относятся к современным образованиям (⁶). Обр. № 770 с шельфа Марокко, по всей вероятности, синхронен и генетически идентичен фосфоритам, образующим крупные месторождения на близлежащей суше (в эоцене). Обр. № 6002 представляет собой обломок фосфоритовой глыбы, покрытый железо-марганцевой коркой, с вершины одного из гайотов Срединно-Тихоокеанских подводных гор (⁸). Остальные фосфориты по составу, строению и условиям залегания аналогичны желвакам калифорнийского шельфа (⁹) и имеют, надо полагать, одинаковый с ними возраст (миоцен — плиоцен) (¹⁰). Кости китообразных (обр. №№ 1001 и 1004) относятся к современным видам.

Таблица 1

Содержание P_2O_5 и ΣTR_2O_3 (включая иттрий) в изученных образцах фосфоритов

№ обр.	Местонахождение и краткая характеристика материала	Содержание, %		$\frac{\Sigma TR_2O_3}{P_2O_5} \cdot 10^{-3}$
		P_2O_5	ΣTR_2O_3	
250—3	Фосфоритовая конкреция, шельф Чили, гл. 150 м	25,6	0,010	0,39
540	Фосфоритовая конкреция, плато Блейк, гл. 300 м	20,3	0,040	1,97
770	Фосфоритовый конгломерат, западный шельф Марокко, гл. 150 м	18,9	0,010	0,57
1568	Фосфоритовый конгломерат, западный шельф Анголы, гл. 160 м	9,0	0,010	1,11
152—1	Фосфоритовая конкреция, внутренний шельф Намибии (⁹), гл. 76 м	27,7	Не обн. ($<0,005$)	0,18
216	Фосфоритовая конкреция, внешний шельф Намибии, гл. 130 м	21,3	0,066	3,10
390	Фосфоритовая плита, банка Агульяс (?), гл. ~ 500 м	19,1	0,030	1,57
6002	Фосфоритовая глыба, подводные Срединно-Тихоокеанские горы (20°42' с. ш., 170°00' в. д.) (⁸), гл. 1950 м	30,9	0,098	3,17
	Кости китообразных, внешний шельф Намибии, гл. 150 м			
1001	Позвонок	18,5	0,021	1,13
1004	Обломок реберной кости	29,0	0,019	0,65

Рассматривая табл. 1, можно видеть, что самые молодые образцы характеризуются наименьшими содержаниями TR ($<0,005$ и $0,010\%$) и наименьшими же отношениями $\Sigma\text{TR}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$. Из-за ограниченности данных это нельзя пока считать установленной закономерностью. Следует, однако, заметить, что подобным же образом соотносятся между собой содержания TR в нефосфатных современных илах и ископаемых глинах. Так, в современных осадках океана и Черного моря количество редких земель составляет соответственно $0,0173$ и $0,011\%$ (^{11, 12}). Это ниже кларка для осадочных пород: $0,022-0,024\%$ (^{13, 14}) и среднего содержания в яснополянских и фаменских глинах Русской платформы ($0,039\%$) (¹⁵).

Таким образом, если осадок, фосфатный или нефосфатный, контактирует с морской водой сравнительно недолго, то и содержание в нем TR оказывается довольно невысоким.

Для более древних из исследованных фосфоритов содержания $\Sigma\text{TR}_2\text{O}_3$ (и отношения $\Sigma\text{TR}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$) заметно возрастают и становятся соизмеримыми с соответствующими показателями для фосфоритов, находящихся на континентах. Исключение составляет лишь обр. № 770, в котором TR значительно меньше, чем в фосфоритовых рудах Северной Африки (^{3, 16}).

По-видимому, отношение $\Sigma\text{TR}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$, равное $0,001-0,004$, отвечает состоянию равновесия между морской водой и фосфатом осадка (в отношении TR). Для достижения этого равновесия требуется определенное время, по истечении которого содержания TR в фосфоритах практически остаются на том же уровне.

Большие концентрации редких земель в фосфоритах создаются лишь при наличии специфических условий. Таким условием может быть приуроченность зоны фосфатонакопления к редкоземельной геохимической провинции (³), где содержания TR регионально повышены. Другой случай — весьма высокие содержания редких земель в ископаемых костях и фосфатном костном детрите (до $4,7\%$) (¹⁷⁻¹⁹) — объясняется минералогическими особенностями фосфата костей, в котором из-за недостатка катионов изоморфные процессы идут особенно интенсивно (²⁰).

В табл. 2 состав лантаноидов в изученных фосфоритах сравнивается с составом TR в фосфоритовых рудах, осадках, осадочных породах и морской воде. Групповой состав TR во всех этих образованиях показан на треугольной диаграмме (рис. 1).

Ранее отмечалось (³), что в целом соотношение между группами лантаноидов в фосфоритах близко к кларковому. При этом существует не особенно значительное, но очень четкое различие между геосинклинальными и платформенными фосфоритами, выражающееся в более щериевом характере лантаноидов в последних. На рис. 1 очерчены частично перекрывающиеся поля составов TR в желваковых фосфоритах Русской платформы (I) и Каратауского бассейна (II).

Для четырех фосфоритов со дна океана — одного калифорнийского (⁴) и трех наших (табл. 2, №№ 6, 8, 9) — эти точки укладываются в платформенное поле диаграммы. Все перечисленные образцы и петрографически и морфологически представляют собой как раз типичные желваковые платформенные фосфориты.

Обособленно — на самой границе поля каратауских фосфоритов — расположена точка обр. № 6002. По составу лантаноидов этот образец оказывается близким к морской воде, где аномальность в соотношении TR отмечалась Э. Голдбергом (⁴). Близость эта, скорее всего, не случайна, а обусловлена тем, что рассматриваемый фосфорит формировался в осадке, практически не содержащем терригенных компонентов. Естественно, что в решетку трехкальциевого фосфата этого образца индивидуальные лантаноиды входят примерно в тех же соотношениях, в каких они находятся в морской воде; особенно хорошо это соответствие выдерживается для групп лантаноидов.

Состав лантаноидов в фосфоритах в некоторых других образованиях (%)

№ п.п.	Характеристика материала	$\Sigma \text{TR}_2\text{O}_3$	La	Ce	Pr	Nd	$\Sigma (\text{La} - \text{Nd})$	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	$\Sigma (\text{Sm} - \text{Ho})$	Er	Tm	Yb	Lu	$\Sigma (\text{Er} - \text{Lu})$	Примечание
1	Пластовые фосфориты Каратауского бассейна	0,080	23,7	27,4	5,2	21,3	77,6	5,0	0,6	6,2	0,6	4,3	0,7	17,4	2,5	0,3	1,7	0,5	5,0	$\Sigma_{\text{ср}}$ из 107; состав — из 44 обр. ⁽³⁾
2	Желваковые фосфориты Русской платформы	0,0418	19,7	44,7	3,9	20,9	89,2	2,8	0,3	2,9	0,3	2,1	0,3	8,7	1,0	0,9	0,1	0,1	2,1	$\Sigma_{\text{ср}}$ из 14 (песч.) и 19 (глин.); состав — из 51 обр. ⁽³⁾
	Песчанистые	0,0800																		
	Глинисто-глауконитовые																			
3	Ракушечные фосфориты северо-запада СССР	0,100	15,0	37,1	5,0	16,7	73,8	7,7	0,5	7,5	0,8	4,1	0,5	21,1	2,1	0,3	2,2	0,5	5,1	$\Sigma_{\text{ср}}$ из 8, состав — из 4 обр. ^(3, 21)
4	Зернистые фосфориты Ср. Азии и Сев. Африки	0,057	21,6	38,2	3,7	20,4	83,9	3,6	0,6	4,2	0,5	3,1	0,5	12,5	1,7	0,2	1,4	0,3	3,6	$\Sigma_{\text{ср}}$ из 5, состав — из 3 обр. ^(3, 16)
5	Желвак фосфорита, континентальный шельф Калифорнии	0,0435	19,8	35,8	5,0	19,4	80,0	3,6	0,8	4,7	0,6	3,7	1,0	14,4	2,8	0,4	2,0	0,4	5,6	⁽⁴⁾
6	Обр. № 216	см. табл. 1	19,3	46,4	3,9	18,2	87,8	3,5	1,2	3,7	—	2,4	—	10,8	0,8	—	0,6	—	1,4	$\Sigma_{\text{ср}}$ из 8, состав — из 4 обр. ⁽¹¹⁾
7	Обр. № 6002		28,9	9,1	5,0	23,1	66,1	5,3	1,9	6,9	0,8	6,2	1,7	22,8	4,1	0,9	5,2	0,9	11,1	
8	Обр. № 540		29,1	25,0	3,5	18,0	75,6	4,6	2,3	5,8	—	3,5	1,2	17,4	3,5	—	3,5	—	7,0	
9	Обр. № 390		36,7	38,0	—	18,8	93,5	—	2,6	2,6	—	—	—	5,2	1,3	—	—	—	1,3	
10	Океанические осадки	0,0173	18,5	39,2	5,3	21,3	84,3	4,0	1,1	4,5	0,7	—	0,7	11,0	2,2	0,3	2,2	—	4,7	$\Sigma_{\text{ср}}$ из 8, состав — из 4 обр. ⁽¹¹⁾
11	Осадки Черного моря (глинистые и известково-глинистые илы)	0,011	21,1	42,0	5,4	20,2	88,7	3,8	3,8	—	—	1,8	0,2	9,6	1,0	—	0,7	—	1,7	Среднее из 19 обр. ⁽¹²⁾
12	Морская вода	0,24	27,4	12,2	6,0	21,6	67,2	4,1	1,0	5,8	—	6,9	2,0	19,8	5,8	1,2	4,9	1,1	13,0	⁽³⁾
13	Среднее в осадочных породах		23,4	36,8	5,8	19,0	85,0	4,0	1,0	3,9	0,6	—	0,8	10,3	2,1	0,3	2,0	0,3	4,7	⁽¹³⁾

П р и м е ч а н и е. В (1, 11, 12, 13) составы лантаноидов определялись различными методами — нейтронной активацией, хроматографией, рентгено-флюоресцентным. По-разному даны и конечные результаты — с иттрием или без него, в абсолютных или относительных единицах и т. д. Нами все данные пересчитаны и приводятся в соответствии с методикой, принятой в прежних работах ⁽³⁾ и др.).

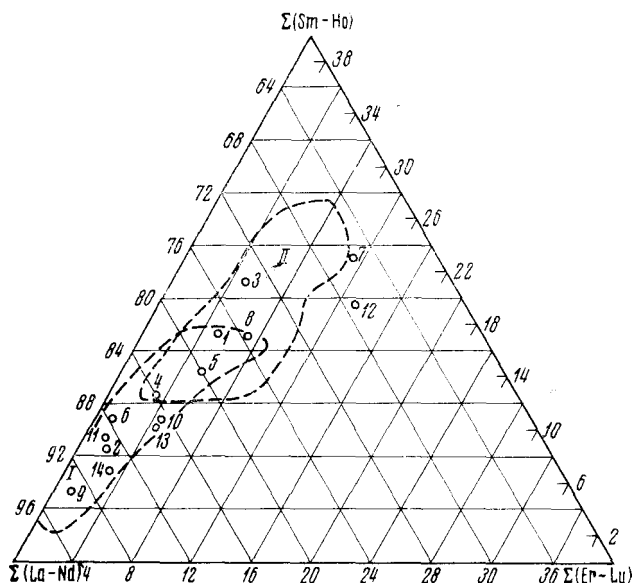


Рис. 1. Соотношение лантаноидов в фосфоритах и некоторых других образованиях (1—13 см. №№ п.п. в табл. 2; 14 — средний состав гранитов Финляндии (14)). I — поле фосфоритов Русской платформы, II — то же Каратауского бассейна

Напротив, во всех желваковых фосфоритах, — и залегающих сейчас на суше, и взятых со дна океана, — довольно велико количество терригенных примесей (до 30—50%). При образовании этих фосфоритов состав TR должен контролироваться геохимическими особенностями не только морской воды, но и присутствующего в осадке терригенного материала.

В горных породах — источниках терригенного материала — редкие земли имеют существенно цериевый состав (см. на рис. 1 точки 13 и 14 — средний состав лантаноидов в осадочных породах и гранитах Финляндии (14)).

В свете отмеченных фактов логичным выглядит предположение о том, что степень близости состава TR в осадке к таковому морской воды может служить мерилем относительной роли в осадконакоплении хемо- и биохимических процессов, с одной стороны, и терригенных — с другой.

Поступило
5 VI 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Е. Н. Семенов, В. Н. Холодов, Р. Л. Баринский, Геохимия, № 5, 434 (1962).
- ² Z. Altschuler, S. Berman, F. Cuttita. U. S. Geol. Surv. Prof. Paper. № 575-b, 1 (1967).
- ³ В. З. Блисковский, Д. А. Минеев, В. Н. Холодов, Геохимия, № 11, 1348 (1969).
- ⁴ E. Goldberg, M. Koide et al., J. Geophys. Res., 68, № 14, 4209 (1963).
- ⁵ G. Arrhenius, E. Bonatti, Neptunism and Vulkanism in the Ocean, N. Y., 1964.
- ⁶ Г. Н. Батулин, В. П. Петелин, А. В. Коченов, Литол. и полезн. ископ., № 3, 15 (1970).
- ⁷ J. Murray, A. Renard, Deep-Sea Deposits, Scientific Res., London, 1891.
- ⁸ П. Л. Безруков, П. Ф. Андрущенко и др., ДАН, 185, № 4 (1969).
- ⁹ R. Dietz, K. Emery, F. Shepard, Bull. Geol. Soc. Am., 53, № 6, 815 (1969).
- ¹⁰ К. Emery, The Sea of Southern California, N. Y., 1960.
- ¹¹ T. Wildeman, L. Haskin, J. Geophys. Res., 70, № 12, 2905 (1965).
- ¹² Л. С. Фомина, И. И. Волков, Литол. и полезн. ископ., № 2, 148 (1970).
- ¹³ А. П. Виноградов, Геохимия, № 1, 6 (1956).
- ¹⁴ Л. Хэскин, Ф. Фрей и др., Распределение редких земель в литосфере и космосе, М., 1968.
- ¹⁵ Ю. А. Балашов, А. Б. Ронов и др., Геохимия, № 10, 951 (1964).
- ¹⁶ W. Robinson, Soil Science, 66, № 4, 317 (1948).
- ¹⁷ В. В. Лавров, ДАН, 108, № 6, 1113 (1956).
- ¹⁸ А. В. Коченов, В. В. Зиновьев, Геохимия, № 8, 860 (1960).
- ¹⁹ А. М. Блох, Геохимия, № 5, 404 (1961).
- ²⁰ У. Ньюман, М. Ньюман, Минеральный обмен кости, М., 1961.
- ²¹ А. Р. Лоог, Изв. АН ЭССР, хим. и геол., 17, № 4, 433 (1968).