

О ФОСФАТНОМ МАТЕРИАЛЕ ОБОЛОВЫХ ФОСФОРИТОВ

А. ЛООГ

В основании нижнего ордовика Эстонии залегают песчаники пакерортского горизонта. В этих кварцевых песчаниках встречаются фосфатные створки и фрагменты беззамковых брахиопод из семейства Obolidae. Линзовидные скопления створок обол — так называемый оболовый конгломерат — образуют фосфатную руду со средним содержанием P_2O_5 10—15%. Здесь встречаются и хорошо окатанные гальки песчаннистого фосфорита и отдельные мелкие зерна чистого фосфата кальция. Основная масса фосфата оболовых фосфоритов заключается в створках оболид.

Уже в 1861 году К. Шмидт [18] обратил внимание на то, что раковины оболид фосфатные и их можно использовать как удобрение. Он впервые дал химический анализ оболовых фосфоритов, предполагая, что створки состоят «из аморфного или вернее, органически образованного фторapatита».

После К. Шмидта многие исследователи делали разные предположения о фосфатном материале фосфоритов Эстонии. А. Купфер [15], К. Гревингк [12], Я. Самойлов [8] и И. Курман [7] утверждали, что створки оболид сложены фторapatитом.

А. Миквиц [17], изучая створки оболид под микроскопом, утверждал, что они построены из чередующихся пластинок фторapatита и карбоната кальция, что соответствует химическому анализу створок оболид, произведенному А. Купфером (табл. 1). М. Врангел [20] же на основании своих собственных химических анализов, а также минералогических исследований П. Нигли считала, что створки состоят из хомогенного фосфатного вещества, имеющего структуру карбонатапатита-штаффелита. Вслед за ней Х. Винклер [19], К. Лийдеман [16] и К. Гэберт [13] также называли фосфатное вещество створок штаффелитом и карбонатапатитом. А. Эпик [21], основываясь на строении створок и химических анализах (табл. 1), утверждал, что створки оболид состоят из трех типов пластинок: апатитовидных, кальцитовых и гипсовых. Он предлагал условно называть вещество створок оболовым фосфоритом. Г. Бушинский [4] указывал, что по химическому составу (табл. 2) вещество створок оболид близко к франколиту. Р. Кох [14] поднимал вопрос о том, не состоят ли створки оболид из минерала вилкеита?

Как видно из предыдущего, имеются различные соображения о строении и веществе створок оболид. Это объясняется использованием, в основном, только результатов химического анализа и несовершенством методики анализа.

Следует отметить, что в настоящее время отсутствует единое мнение о минералогическом составе фосфоритов. Принято считать, что главную массу фосфоритов составляют фосфаты кальция, имеющие кристаллическую решетку типа апатита и принадлежащие к апатитовой группе.

А. Казаков [5] на основе своих многолетних работ по изучению фосфоритов, а также рентгеноструктурных исследований О. Соймоновой и Н. Слудской [10] пришел к заклю-

чению, что фосфаты всех фосфоритов принадлежат к фторапатиту. Многие другие исследователи считают их также не самостоятельными минералами, а разновидностями апатита.

Таблица 1

Химические анализы чистых створок оболид

Компоненты	Створки оболид из Кингисеппа (Ямбурга) *	<i>Obolus apollinis</i> (typicus)**		<i>Schmidites celatus**</i>
		брюшная створка	спинная створка	брюшная створка
H ₂ O (SiO ₂)	0,53	0,67	0,46	0,67
Al ₂ O ₃	—	0,34	0,39	—
Fe ₂ O ₃	4,90	0,97	2,76	3,17
FeS ₂	—	3,46	3,99	0,50
CaO	50,47	50,22	49,22	50,95
MgO	0,62	0,16	0,37	0,07
(K, Na) ₂ O	—	следы	—	—
P ₂ O ₅	36,57	35,45	34,93	36,07
SO ₃	—	1,21	1,32	1,84
CO ₂	2,42	2,20	2,07	2,09
F	3,31	2,77	2,72	2,79
Cl	—	0,11	следы	—
H ₂ O (влажн.)	—	0,89	0,93	0,90
П.п.п.	2,57	2,62	2,54	2,59
Сумма	101,39	101,07	101,70	101,64
O соотв. F	-1,59	-1,16	-1,14	-1,18
Сумма	99,80	99,91	100,56	100,46
F : P ₂ O ₅	0,09	0,08	0,08	0,08
CO ₂ : P ₂ O ₅	0,06	0,06	0,06	0,06
CaO : P ₂ O ₅	1,38	1,41	1,40	1,41

* Анализ А. Купфера [15].

** Анализы С. Паула [21].

Принципиально иного мнения придерживается Г. Бушинский [2, 3, 4], различающий среди фосфатов фосфоритов пять самостоятельных минералов: фторапатит Ca₁₀P₆O₂₄F₂; карбонатапатит Ca₁₀P₅CO₂₃(OH)₃ (синонимы — даллит, подолит); гидроксилатапатит Ca₁₀P₆O₂₄(OH)₂ (синонимы — остеолит, гидроапатит); франколит Ca₁₀P_{5,2}C_{0,8}O_{23,2}F_{1,8}(OH) (синоним — штаффелит) и его «аморфная» разновидность — коллофан; курсит — Ca₁₀P_{4,8}C_{1,2}O_{22,8}F₂(OH)_{1,2} (синоним — гроднолит).

У разных исследователей значения этих наименований были разные. А. Бетехтин [1] описывал, например, многие из этих разновидностей как самостоятельные минералы.

Химические анализы створок оболид (табл. 1 и 2) близки к франколиту, теоретический состав которого по Г. Бушинскому [4] следующий: CaO = 48,52%; P₂O₅ = 37,14%; CO₂ = 3,54%; CaF₂ = 7,07% и Ca(OH)₂ = 3,73%. Примерно такие же соотношения главных компонентов в анализах створок оболид.

Так как не удалось определить содержание кристаллизационной воды в створках оболид, избыточный кальций связывается с гидроксильной группой. Присутствие SO₃ в створках оболид объясняется изоморфным замещением PO₄³⁻ ионом SO₄²⁻ в фосфатной решетке [3].

CO₂ входит в решетку фосфатного минерала (франколита), а не связана с кальцитом, адсорбированным тонкодисперсным фторапатитом, как это утверждает А. Казаков [9]. Этим и объясняется почти неизменное отношение CO₂:P₂O₅ в створках оболочек (табл. 1 и 2).

Таблица 2

Химические анализы чистых створок оболочек

Компоненты	Анализ чистых створок оболочек по Г. Бушинскому [4]	<i>Obolus</i> sp. из Маарду *	<i>Obolus</i> sp. из Иру *
SiO ₂	0,62	1,62	0,64
Al ₂ O ₃	0,35	0,30	0,53
TiO ₂	0,04	0,002	0,002
FeO	не опред.	—	—
Fe ₂ O ₃	0,94	0,55	0,84
MnO	0,10	0,10	0,10
CaO	50,61	45,98	47,20
MgO	0,42	0,48	0,64
Na ₂ O	0,59	0,21	0,22
K ₂ O	0,43	0,06	0,04
P ₂ O ₅	35,63	35,00	36,20
As ₂ O ₅	не опред.	0,008	0,008
SO ₃	1,31	1,20	1,22
CO ₂	2,21	3,57	3,10
CaF ₂	—	6,38	5,82
F	2,79	—	—
Cl	не опред.	0,02	0,017
FeS ₂	3,37	4,18	3,13
H ₂ O (влажн.)	не опред.	0,92	1,28
П.п.п.	2,58	5,51	5,97
О соотв. F	—1,18		
Сумма	99,20	99,60	99,707
F : P ₂ O ₅	0,08	0,08	0,08
CO ₂ : P ₂ O ₅	0,06	0,09	0,10
CaO : P ₂ O ₅	1,42	1,44	1,42
C (орг.)	1,28		

* Анализы Р. Отта.

По Г. Бушинскому [4], наиболее характерно отличается курскит от франколита отношением CO₂:P₂O₅ и отчасти F:P₂O₅.

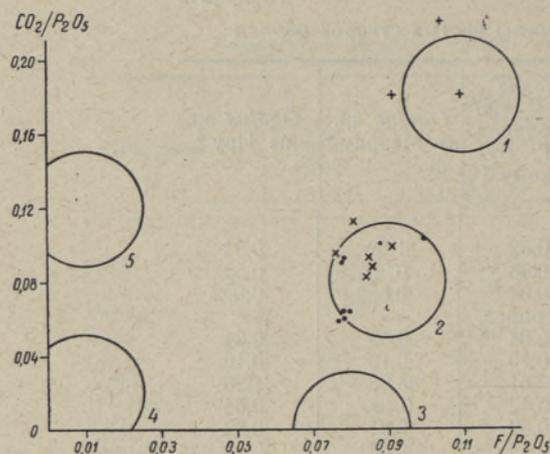
	CO ₂ : P ₂ O ₅	F : P ₂ O ₅
франколит	0,07 ± 0,04	0,08 + 0,02
курскит	0,18 + 0,03	0,10 + 0,02

Он также приводит очень интересную диаграмму группировки фосфоритов СССР в координатах отношений CO₂:P₂O₅ и F:P₂O₅ (фиг. 1).

На эту диаграмму нами нанесены результаты 10 химических анализов чистых створок оболочек из эстонского оболочкового фосфорита и 6 анализов фосфоритной руды — кварцевого песчаника с обломками створок оболочек (нанесены только приборы фосфо-

ритной руды без карбонатного цемента). Почти все результаты анализов попадают в поле франколитовых фосфоритов.

Интересно еще отметить, что по трем анализам фосфоритных галек — песчанистого фосфорита, имеющих фосфатный цемент двух стадий, отношения $\text{CO}_2 : \text{P}_2\text{O}_5$ и $\text{F} : \text{P}_2\text{O}_5$ близки к отношениям, характерным для минерала курскита.



Фиг. 1. Диаграмма Г. Бушинского группировки фосфоритов СССР в координатах отношений $\text{CO}_2 : \text{P}_2\text{O}_5$ и $\text{F} : \text{P}_2\text{O}_5$
 1 — курскитовые фосфориты (желваковые); 2 — франколитовые фосфориты; 3 — фторалатит; 4 — гидроксил-апатитовые фосфориты; 5 — карбонат-апатитовые фосфориты.
 ● — чистые створки оболид;
 × — оболочевый фосфорит;
 + — гальки песчанистого фосфорита.

По данным химического (табл. 1 и 2) и полуколичественного спектрального анализа (табл. 3) в чистых створках оболид содержание Mn, Pb, Mg, Fe, Na, Zn, Ba и TR больше, чем в оболочевом фосфорите. Mn, Mg, Na и TR могут изоморфно входить в фосфатную решетку, замещая кальций.

Таблица 3

Содержание элементов в оболочевом конгломерате (фосфорите) и чистых створках оболид (в %) по данным полуколичественного спектрального анализа

Элементы	Маарду		Онтика		Иру	
	Оболочевый фосфорит	Чистые створки	Оболочевый фосфорит	Чистые створки	Оболочевый фосфорит	Чистые створки
Ag	—	—	—	0,0003	—	—
Ba	0,02	0,03	0,02	0,04	0,02	0,3
Be	0,0002	0,0005	0,0005	0,0008	0,0002	0,0003
Cr	—	—	0,002	—	0,002	—
Cu	0,002	0,006	0,002	0,008	0,005	0,007
Ga	—	—	—	0,002	0,002	—
Ge	—	—	—	0,003	—	—
Mo	—	0,001	0,002	—	—	—
Ni	0,001	0,001	—	0,001	0,002	0,001
Pb	0,02	0,15	0,02	0,15	0,009	0,1
La	0,005	—	0,02	0,02	0,02	0,02
Y	0,02	0,05	0,02	0,09	0,05	0,05
Yb	0,002	0,008	0,002	0,008	0,002	0,008
Sr	0,1	0,1	0,2	0,1	0,5	0,08
V	—	0,001	0,001	0,0007	0,0002	—
Zn	—	—	—	0,05	—	0,2
Zr	0,006	0,006	0,02	0,006	0,02	—

Не обнаружены: Sn, Co, Li, Sc, Sb, Tl, Ta, In, Bi и Cd.

Химические анализы оболочковых фосфоритов, выполненные в химико-аналитической лаборатории ИМГРЭ М. Чулковой, имеют содержание ΣTR от 0,09 до 1,6%. Органического вещества, по данным М. Врангел [20], в створках оболочек 0,87—3,0%.

В оболочковом конгломерате (фосфорите) встречаются не целые раковины, а отдельные створки и их фрагменты. Были ли они с самого начала фосфатными или представляют псевдоморфозы, как это утверждает М. Врангел [20]?

У всех створок оболочек, независимо от вида, месторождения и их стратиграфического положения, всегда одинаковое содержание основных компонентов, входящих в состав фосфатного минерала (табл. 1 и 2). На это указывал уже А. Эпик [21]. По И. Курману [7], в Ленинградской области и, по И. Андерсону и Н. Салбома [11], в Швеции створки оболочек имеют такой же состав основных компонентов ($P_2O_5 \sim 36\%$). Следовательно, раковины оболочек были с самого начала фосфатными. По данным А. Виноградова [8], и в раковинах рецентного беззамкового брахиопода *Lingula apatina* содержание P_2O_5 составляет 42,99%.

Таблица 4

Межплоскостные расстояния (d) фосфатного минерала створок оболочек; нефильТРованное Си — излучение

№ линий	Створки оболочек из Маарду (<i>Obolus</i> sp.)		Створки оболочек из Иру (<i>Obolus</i> sp.)		Створки оболочек из Сака-Онтика (<i>Schmidtites</i> sp.)	
	d	интенсивность	d	интенсивность	d	интенсивность
1	3,434	2	3,430	3	3,430	3
2	3,064	3	3,070	3	3,060	3
3	2,995	1	2,995	2	2,976	1
4	2,785	10	2,784	10	2,777	10
5	2,691	6	2,691	6	2,687	6
6	2,619	2	2,614	2	2,611	3
7	2,237	3	2,241	2	2,237	2
8	2,126	1	2,135	1	2,128	1
9	2,020	1	—	—	2,023	1
10	1,928	3	1,928	3	1,924	3
11	1,875	1	1,874	1	1,874	1
12	1,833	3	1,830	3	1,827	3
13	1,790	1	1,788	1	1,788	1
14	1,771	1	1,760	1	1,758	1
15	1,741	1	1,737	1	1,743	1
16	1,720	1	1,716	1	1,715	1
17	1,625	2	1,629	1	1,627	1
18	1,492	1	1,495	1	—	—
19	1,457	1	—	—	1,460	1
20	—	—	1,446	1	1,448	1
21	1,417	1	1,418	1	—	—
22	1,270	1	1,270	1	1,271	1
23	1,253	1	1,254	1	—	—
24	1,227	1	1,229	1	1,229	1
25	1,210	1	1,210	1	—	—

Микроскопическое изучение створок оболочек показывает, что они состоят из двух типов чередующихся микроскопических пластинок. Одни из этих имеют вид тонкопористой гомогенной, как бы аморфной фосфатной массы, а другие — тонкой волокнистой кристаллической фосфатной массы. Некоторые волокна имеют белый цвет, а

основная масса окрашена примесями органического вещества и гидроокислами железа в коричневый цвет. Не найдены карбонаты кальция и гипс. В шлифах створки оболид наблюдаются в виде коричневых пластинок с показателем светопреломления от 1,597 до 1,603. В скрещенных николях большинство из них находится в положении постоянного затемнения, а некоторые имеют волнистое погасание. В поперечном сечении створки оболид иногда обнаруживают слабое двупреломление и плохо выраженную коноскопическую фигуру двухосного отрицательного (?) минерала.

Твердость фосфатного материала створок равна 5, а во внутренних частях створок местами меньше. Удельный вес створок, по данным А. Эпика [2¹], колеблется от 2,879 до 3,002.

Цвет створок от светло-серого до черного. В темно-серых и черных створках между отдельными пластинками можно видеть кристаллики пирита. Черные створки *Obolus* sp. из Маарду содержат больше Fe_2S , чем светло-серые створки *Obolus* sp. из Иру, что подтверждается химическими анализами (табл. 2).

В лаборатории рентгеноструктурного анализа Института строительства и строительных материалов АН ЭССР Р. Илбергом произведены на приборе УРС-50И анализы чистых створок оболид из Иру, Маарду и Сака-Онтика (табл. 4). Во всех анализах структурные данные указывают на присутствие только одного, фосфатного минерала, который, согласно таблиц В. Михеева [8] и Г. Бушинского [4], является франколитом.

Это подтверждают также приведенные в работе А. Курмана и др.* два рентгеноструктурных анализа створок оболид, параметры кристаллической ячейки которых ошибочно считали характерными для фторапатита:

образец 032 (Маарду) — $a_0 = 9,35$ и $c_0 = 6,88$; уд.вес 3,05;

образец 32 (Азери) — $a_0 = 9,35$ и $c_0 = 6,88$; уд.вес 3,05.

Г. Бушинский [4] приводит структурные данные всех минералов группы апатита с точностью измерений $\pm 0,01 \text{ \AA}$. Для фторапатита — $a_0 = 9,37$; $c_0 = 6,88$, а для франколита — $a_0 = 9,34$; $c_0 = 6,88$.

На основании вышеприведенного можно сказать, что по структурным данным вещество створок оболид состоит из минерала франколита.

Можно сделать вывод, что фосфатный материал галек и створок оболид имеет разный минералогический состав и генезис. В гальках кварцевые зерна цементирует хомогенный фосфатный материал — вероятно курскит, а створки оболид состоят из минерала франколита. Скопления этих створок образуют биогенный фосфорит.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Бетехтин, Минералогия. Госгеолиздат, М., 1950.
2. Г. И. Бушинский, Апатит, фосфорит, вивианит (фосфаты кальция, их минералогия, геология, происхождение и способы изучения), Изд. АН СССР, М., 1952.
3. Г. И. Бушинский, Фосфаты кальция фосфоритов. Сб. Вопр. геол. агрономических руд, Изд. АН СССР, М., 1956.
4. Г. И. Бушинский, Фосфатные породы. В кн. Справочное руководство по петрографии осадочных пород, Гостоптехиздат, Л., 1958.
5. А. П. Виноградов, Химический элементарный состав организмов моря. Тр. БИОГЕЛ АН СССР, т. IV, 1944.
6. А. В. Казаков, Фосфатные фации, I. Тр. НИУИФ им. Я. В. Самойлова, вып. 145, 1939.
7. И. М. Курман, Об условиях образования фосфоритонесных оболочек песчаников Ленинградской области. Тр. ГИГХС, вып. 2, М., 1955.
8. В. И. Михеев, Рентгенометрический определитель минералов, Госгеолтехиздат, М., 1957.

* И. М. Курман, Ю. М. Антипова, П. Е. Морозова. Вещественный состав силурийских фосфоритов Прибалтики. 1955. Рукопись в фондах ГИГХС.

9. Я. В. Самойлов, Месторождения фосфоритов Эстонии. Тр. научн. ин-та по удобрениям, вып. 21, М., 1923.
10. О. Д. Соимонова, Н. Н. Слудская, К вопросу о структуре фосфоритов. В кн. Агрономические руды СССР, т. 4, М.-Л., 1937.
11. J. G. Andersson et N. Sahlbom, Sur la teneur en fluor des phosphorites suédoises. Bulletin of the Geol. Inst. of the University of Uppsala, Vol. IV, № 5, 1900.
12. C. Grewingk, Übersicht der Mineralien und Gesteine Liv-, Est- und Kurlands und ihrer Nutzbarkeit. Sitzungsberichte Naturforscher-Gesellschaft bei der Universität Dorpat, VIII Bd., I H., 1889.
13. C. Gäbert, Der Obolensandstein, ein estländisches Rohphosphat. Zeitschrift für prakt. Geol. H. 5, Berlin, 1926.
14. R. Koch, Obolusfosforiidi koostisest ja omadustest. ENSV TA Toim. Tehn. ja füüs.-mat. tead. seeria. VII köide, nr. 4, 1958.
15. A. Kupffer, Über die chemische Constitution der baltischsilurischen Schichten. Archiv f. Naturk. Liv-, Est- u. Kurl., I Serie, V Bd., Dorpat, 1870.
16. K. Liideman, Fosforiit väetusainena. Agronomiam, nr. 2, 1922.
17. Aug. Mickwitz, Über die Brachiopodengattung Obolus Eichwald. Записки императорской Академии наук по физико-математическому отделению, VII серия, т. IV, № 2, С.-Петербург, 1896.
18. C. Schmidt, Agricultur — chemische Untersuchungen. Livländische Jahrbücher der Landwirtschaft. Bd. 14, H. 3, Dorpat, 1861.
19. H. Winkler, Über Umfang und Abbauwürdigkeit estländischer Bodenschätze. Mitteilung aus dem Geol. Inst. der Univers. Greifswald. Berlin, 1920.
20. M. Wrangell, Ein estländisches Rohphosphat und seine Wirkung auf verschiedene Pflanzen. Die landwirtschaftliche Versuchstation Hohenheim. XCVI, Berlin, 1920.
21. A. Öpik, Der estländische Obolenphosphorit. Tallinn, 1929.

Институт геологии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
20. II 1962

OOBOLUSFOSFORIIDI FOSFAATSEST MATERJALIST

A. Loog

Resümee

Eesti alamordoviitsiumi pakerordi lademe kvartslivakivides esinevad fosfaatsete kaantega puudulukulised brahhiopoodid sugukonnast Obolidae. Nende kaante läätsetaolised kogumikud moodustavad tootmisväärse fosforiidi, mille keskmine P_2O_5 -sisaldus on 10—15%. Siin esinevad ka hästi ümardunud fosforiitveerised.

Oboliidide kaante keemiline koostis (tabelid 1 ja 2; joonis 1) on lähedane frankoliidi omale. Ka oboliidide kaante optiline uurimine ja röntgenostruktuuranalüüs (tabel 4) tõendavad, et oboliidide kaante fosfaatne materjal koosneb frankoliidist. Oboliidide kaaned on algselt fosfaatseid ja nende kuhjumisel moodustus biogeenne fosforiit.

Fosforiitveeristes tsementeerib kvartsiiteri kemogeenne kahe eri staadiumi fosfaatne materjal, mis koosneb arvatavasti kurskiidist.

Eesti NSV Teaduste Akadeemia
Geoloogia Instituut

Saabus toimetusse
20. II 1962

ÜBER DAS PHÖSPHATISCHE MATERIAL DES OBOLUSPHOSPHORITS

A. Loog

Zusammenfassung

Im Quarz-Sandstein unterordovizischen Packerort-Stufe kommen in Estland inartikulate Brachiopoden (Familie Obolidae) mit phosphatischen Schalen vor. Diese Schalen liefern Phosphorit, das durchschnittlich 10—15% P_2O_5 enthält, und dessen Bearbeitung durchaus lohnend ist. Hier kommt auch gut abgerundetes Phosphoritgeröll vor.

Die chemische Beschaffenheit der Obolenschalen (Tab. 1 und 2; Abb. 1) ist der des Frankolits nahe. Auch die optische Untersuchung der Obolenschalen und die röntgenologische Analyse ihrer Struktur (Tab. 4) bezeugen, dass das phosphatische Material der Obolenschalen aus Frankolit besteht. Die Obolenschalen sind ursprünglich phosphatisch; durch ihre Anhäufung bildete sich biogenes Phosphorit.

Im Phosphoritgeröll werden die Quarzkörner von chemogenem phosphatischem Material zweier Sonderstadien zementiert, das wahrscheinlich aus Kurskit besteht.

*Institut für Geologie
der Akademie der Wissenschaften
der Estnischen SSR*

Eingegangen
am 20. Febr. 1962