

ВЕЩЕСТВЕННЫЙ
СОСТАВ
ФОСФОРИТОВ

ВЕЩЕСТВЕННЫЙ СОСТАВ
ФОСФОРИТОВ

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ И ГЕОФИЗИКИ
МЕЖДУВЕДОМСТВЕННАЯ КОМИССИЯ ПО КООРДИНАЦИИ РАБОТ
В ОБЛАСТИ ПОИСКОВ ФОСФОРИТОВ И КАЛИЙНЫХ СОЛЕЙ
НА ТЕРРИТОРИИ СИБИРИ И ДАЛЬНЕГО ВОСТОКА
ОТДЕЛЕНИЕ ГЕОЛОГИИ, ГЕОФИЗИКИ И ГЕОХИМИИ
МЕЖДУВЕДОМСТВЕННЫЙ ЛИТОЛОГИЧЕСКИЙ КОМИТЕТ
СЕКЦИЯ ЛИТОЛОГИИ ФОСФОРИТОНОСНЫХ И ГАЛОГЕННЫХ ФОРМАЦИЙ

ВЕЩЕСТВЕННЫЙ СОСТАВ ФОСФОРИТОВ



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
Новосибирск · 1979

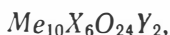
РЕДКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ В ФОСФОРИТАХ (распространение, генезис и практическое использование)

В. Н. ХОЛОДОВ, Д. А. МИНЕЕВ
ГИН АН СССР, ИМГРЭ МГ СССР, Москва

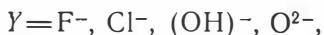
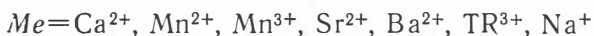
ИЗОМОРФИЗМ АПАТИТА И ЭЛЕМЕНТЫ-ПРИМЕСИ

В последнее время в СССР и за рубежом отчетливо проявляется интерес к изучению геохимии фосфора в магматических породах. А. Е. Ферсман (1959), В. И. Герасимовский (1968), Ф. Л. Смирнов (1968), А. А. Беус (1972), С. В. Moore (1973), V. E. McKelvey (1973) и др. в своих работах доказали, что наиболее важными носителями фосфора среди разнообразных магматических образований являются основные габброидные породы и главным образом щелочные океанические базальты и габбро. С основными и щелочными магматическими породами связано повышенное содержание акцессорного апатита; иногда к ним приурочены и гипермагматические залежи апатит-титаномагнетитовых руд. Однако наиболее крупные месторождения апатитовых руд обычно сосредоточены среди щелочных массивов нефелиновых сиенитов и карбонатитов.

Магматический апатит, как всякая другая крупнокристаллическая фаза, является более удобным объектом для изучения элементов-примесей, нежели тонкодисперсные или скрытокристаллические осадочные фосфориты. По своим кристаллохимическим особенностям, а также благодаря широкому диапазону условий образования апатит представляет собой минерал, в котором широко развиты различные изоморфные замещения. Так, общеизвестно, что если общую формулу апатита записать как



то в нем окажутся следующие элементы:



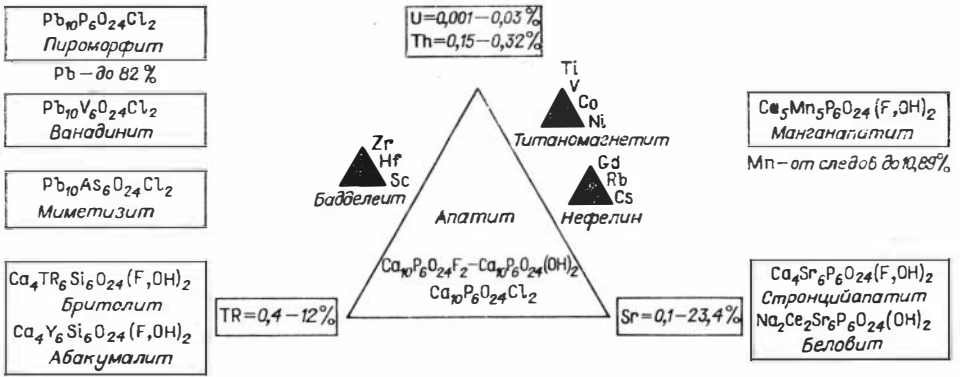
т. е. в апатите проявляется и изовалентный, и гетеровалентный изоморфизм.

Среди всех перечисленных элементов наибольший теоретический и практический интерес представляют постоянно присутствующие в апатите стронций и редкие земли (см. рисунок).

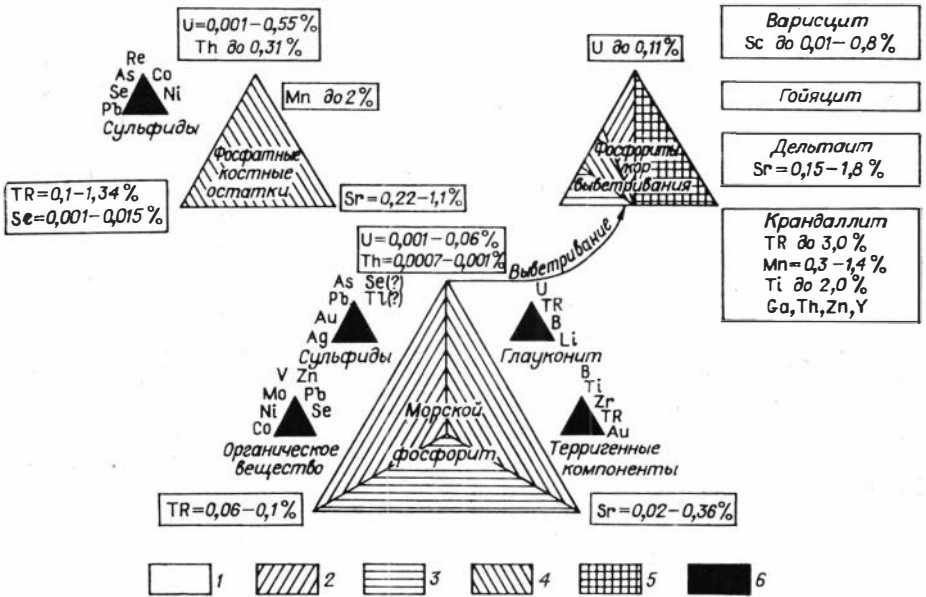
Стронций в природных апатитах распределен крайне неравномерно; его содержания колеблются от сотых долей до 11,42 и даже 23,66% (Васильева, 1968).

В апатитах из кислых и основных магматических пород количество стронция ничтожно, но оно существенно повышается в апатите щелочных пород; в последнем случае Ca^{2+} одновременно замещается стронцием и редкими землями. Так, в стронциевом апатите штата Монтана (США) 11,6% SrO (Larsen e. a., 1952), а в апатите Кольского полуострова обнаружено до 23,4% SrO и до 4,9% редких земель (Дудкин, 1959). Иногда содержание стронция так повышается, что могут образовываться стронциевые аналоги апатита — беловит, стронций-apatит (46% SrO) и др. (Бородин, Казакова, 1954).

Эндогенные апатиты



Осадочные фосфориты



Распределение редких элементов в апатитах и в различных типах морских фосфоритов.

1 — кристаллический апатит; 2 — тонкодисперсный фторапатит (Ca₁₀P₆O₂₄F₂); 3 — курскит (Ca₁₀P_{4,5}(OH)_{11,5}O_{22,5}F₂); 4 — франколит (Ca₁₀P_{5,2}Co_{0,8}(OH)_{10,2}F_{1,8}); 5 — алюмофосфаты; 6 — редкие элементы в сопутствующих минералах.

Редкие земли распределяются в апатитах сходно со стронцием; максимальные их количества (до 11% ΣTR₂O₂) устанавливаются в апатитах щелочных пород (Fleischer, Altschuler, 1969). По составу редкоземельных элементов апатит — комплексный минерал, в котором могут превалировать и существенно иттриевые, и существенно цериевые земли. В апатитах промышленных месторождений из щелочных, ультраосновных пород и карбонатитов преобладают цериевые разновидности.

Кроме стронция и редких земель в магматогенных апатитах постоянно присутствуют уран и торий. З. Альтшулер с сотрудниками (Altschuler e. a., 1958) установили, что содержание урана в них обычно колеблется от 0,001 до 0,01%, а Э. Хейнрих (1962) подчеркнул, что содержание ThO₂ в них часто достигает 0,15—0,32%. Таким образом, главная отличительная особенность магматических апатитов от осадоч-

ных заключается в том, что в первых количество тория, как правило, в 3—4 раза превышает содержание урана. По материалам Э. В. Васильевой (1968) в апатитах очень часто присутствует марганец; иногда его содержание достигает 10,8%, он изоморфно входит в кристаллическую решетку минерала и образует группу манганопатитов. Остальные примеси в апатитах изучены еще очень слабо. У. А. Дир, Р. А. Хауи и Д. Зусман (1966) отмечают, что, несмотря на существование свинцового аналога апатита — пироморфита, количество свинца в них редко превышает 0,001%.

Химическое исследование 12 проб хибинских апатитов, проведенное М. И. Волковой и Б. И. Мелентьевым (1939), показало, что в них содержалось 0,00006—0,000024% As_2O_5 ; ~0,001% V_2O_5 ; 0,00% TiO_2 ; 0,001—0,01% ZrO_2 . Известно также, что в синтетических апатитах, полученных лабораторным путем в качестве изоморфных примесей, присутствовали Pb, Ba, Sr, TR, Ni, Zn, Cr (Jaffe, 1951).

Подводя некоторые итоги, можно сказать, что изучение состава элементов-примесей в магматогенных апатитах продвинулось пока вперед очень мало. Между тем оно, бесспорно, является очень важной задачей редкометальной геохимии. Не вызывает сомнения, что знание геохимического состава апатитов, с одной стороны, может приоткрыть завесу над поведением элементов-примесей в фосфоритовых месторождениях и помочь объяснить процессы, приводящие к накоплению малых, редких и радиоактивных элементов в тонкодисперсных фосфатных минералах. С другой стороны, сравнение состава элементов-примесей в апатитах магматического происхождения и в осадочных фосфоритах одних и тех же регионов может внести много нового в представление о происхождении месторождений осадочных фосфоритов, которые, по последним данным Г. И. Бушинского (1963), В. Н. Холодова (1973) и др., могут быть гораздо теснее связаны с определенными питающими провинциями, чем это представляют себе некоторые сторонники гипотезы А. В. Казакова.

РЕДКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ В МОРСКИХ ФОСФОРИТАХ И В СОПУТСТВУЮЩИХ ИМ КОМПОНЕНТАХ

Распространение элементов-примесей в осадочных морских фосфоритах изучалось Я. В. Самойловым (1911—1915), В. П. Русаковым (1932, 1933), а позднее В. Н. Холодовым (1963, 1966, 1972, 1973), В. З. Блисковским (1969_{1,2}), В. З. Блисковским и др. (1967, 1968, 1969_{1,2}), Д. А. Минеевым (1969, 1974), В. Н. Холодовым и В. З. Блисковским (1976); этой проблемы касались и зарубежные исследователи (Jacob e. a., 1933; Krauskopf, 1955; Gulbrandsen, 1960; Altschuler e. a., 1958, 1967; Altschuler, 1973; McKelvey e. a., 1950; Swaine, 1962; Tooms e. a., 1969).

В результате проведенных исследований было установлено, что морские, слабо измененные вторичными процессами фосфориты также постоянно содержат U, ΣTR, Sr (см. рисунок); кроме того, в них иногда концентрируются Ti, Zr, Au, В, Li, Pb, As, Ag, реже V, Mo, Ni, Co, Se.

Радиоактивность морских фосфоритов в основном обусловлена присутствием урана, содержание которого колеблется от 0,001 до 0,06%. Характерно, что отношение Th/U обычно не поднимается выше 0,2 (Хейнрих, 1962; Левина, Смилькстын, Карпов, 1976). Известно также, что в фосфоритах и фосфоритонесных породах часто обнаруживается линейная зависимость между содержанием урана и фосфора;

она недавно была подробно исследована В. М. Гавшиным, В. А. Бобровым и Л. С. Зоркиной (1974), а также М. А. Беляковым, Э. П. Терентьевым и В. А. Акиндиным (1976). В некоторых изученных случаях сильная положительная корреляционная зависимость между P_2O_5 и ураном ослабляется; чаще всего это отмечается в тех породах, где наряду с фосфором присутствуют глинистые минералы, органическое вещество или гидроокислы железа, являющиеся дополнительными концентраторами этого металла (Карпова и др., 1976).

Принято считать, что уран в фосфоритах входит в кристаллическую решетку апатитовых минералов (McKelvey, 1956; Хейнрих, 1962; Гавшин и др., 1973), однако эксперименты по осаждению гидроксил-apatитом урана из морской воды, проведенные Ю. П. Никольской и М. И. Таранцевой (1967), а также М. И. Таранцевой (1969), позволили предположить в этом процессе хемосорбцию с образованием новой фазы — кальциевого отенита. В недавних работах С. Д. Левиной с соавторами (1976) с помощью электронной микрорадиографии в фосфоритах, содержащих 0,0л% урана, были обнаружены ураниниты, коффиниты, урановые слюдки и другие самостоятельные минеральные формы, образующие сгустки и оторочки вокруг микрокристаллов.

Вопрос о времени образования радиоактивности фосфоритов в значительной степени решается наблюдениями над современными и четвертичными фосфоритовыми конкрециями в морях и океанах. Как показал Г. Н. Батурин (1975), концентрация урана в 100 образцах океанских конкреций и фосфатных пород колеблется от 0,0001 до 0,052%; это примерно соответствует содержаниям урана в древних фосфоритах и позволяет думать, что основная масса урана связывается с P_2O_5 еще в морской или иловой воде, на ранних стадиях формирования стяжений, посредством сорбции и хемосорбции; дальнейшие процессы раскристаллизации и автолиза приводят к обособлению собственно урановых минералов в фосфатной массе.

Редкие земли в морских фосфоритах присутствуют постоянно, однако их средние количества здесь ($\Sigma TR_2O_3 = 0,06—0,10\%$) обычно на порядок уступают содержаниям в магматогенных апатитах.

Средний состав редкоземельных элементов в магматических и осадочных апатитах также существенно отличается между собой; как в свое время установил Д. А. Минеев (1972), осадочные морские фосфориты содержат почти в 2 раза больше количества иттрия, что объясняется повышенной растворимостью этого элемента в морской воде, в которой также содержится избыток иттрия. Наряду с повышенной растворимостью иттрия состав морской воды изменяется также за счет извлечения из нее церия; этот элемент, как отметил Е. Д. Гольдберг (Goldberg, 1961), легко окисляется до четырехвалентного состояния и активно сорбируется марганцем, включаясь в состав океанических конкреций.

В табл. 1 приведены содержание и состав лантаноидов в 34 пробах фосфоритов, исследованных авторами совместно с В. З. Блисковским (Блисковский и др., 1969_{1,2}), а в табл. 2 даются литературные и собственные наши данные по содержанию РЗЭ в фосфоритах различных месторождений Мира. Табл. 2 объединяет результаты более 200 анализов, из которых более половины относится к фосфоритам хр. Каратау.

Обращают на себя внимание, с одной стороны, необычайно высокие содержания РЗЭ (см. табл. 2) в ордовикских ракушнякавых фосфоритах Сибири и в конкрециях Подолии, а с другой, чрезвычайно низкие — в карбонатных фосфоритах Горной Шории. Однако, если отбросить явные и редкие аномалии и отнести ΣTR_2O_3 на единицу P_2O_5 , колебания заметно сглаживаются и определенно выявляется удивительная монотонность распределения редких земель среди

Содержание и состав редкоземельных

№ п/п	Месторождение	Краткая характеристика материала	Содержание			Отношение $\frac{\Sigma TR_2O_3}{P_2O_5} \cdot 10^3$
			P ₂ O ₅	перест. ост.	ΣTR_2O_3	
1	2	3	4	5	6	7
1	Егорьевское	Желваковый фосфорит, концентрат фосфоритной муки	20,50	22,74	0,044	2,15
2	»	Желваковый фосфорит, первичный концентрат	21,18	17,30	0,033	1,56
3	Вятско-Камское	То же	23,35	17,29	0,062	2,66
4	Богдановское	»	18,40	35,34	0,030	1,63
5	Щигровское	Желваковый фосфорит, концентрат электростатической сепарации	23,78	17,94	0,027	1,14
6	»	Желваковый фосфорит, первичный концентрат	16,00	44,19	0,018	1,12
7	Полпинское	То же	16,11	45,66	0,025	1,55
8	Подбужское	»	18,25	36,95	0,034	1,86
9	Кимовское	»	17,19	26,62	0,042	2,43
10	Насып-Куль, Каратау	Пластовый метаморфизованный фосфорит	31,11	4,02	0,111	3,57
11	Маарду	Ракушняковский фосфорит, флотоконцентрат	21,57	37,39	0,025	1,15
12	Гулиобское	Зернистый фосфорит, флотоконцентрат	25,12	15,41	0,055	2,19
13	Гуру-Фатьминские	Зернистый фосфорит, технологическая проба	7,65	58,49	0,024	3,16
14	Гурьевское	Ракушняково-зернистый фосфорит, технологическая проба	6,55	62,45	0,075	11,54
15	»	Фосфоритный конгломерат, штучная проба	12,26	46,57	0,200	16,2
16	Ангаро-Илимский р-н	Ракушняково-зернистый фосфорит, штучная проба	15,05	23,28	—	—
17	То же	Ракушняковский фосфорит, штучная проба	15,56	53,48	0,29	18,7
18	»	Чистая фосфатная фракция предыдущего образца	35,16	3,73	0,35	9,95
19	Сейбинское	Пластовый фосфорит, штучная проба	26,92	31,92	0,025	0,93
20	Тамалыкское	То же, технологическая проба	7,33	33,70	0,019	2,60
21	Бас. р. Ни, Восточное Присаянье	То же, штучная проба	15,13	50,91	0,019	1,26
22	Белкинское *	То же, штуфы из технологической пробы	20,34	1,00	0,005	0,25
23	Бас. р. Эрзин, Тува	То же, штучная проба	19,18	21,50	0,030	1,56
24	Сейбинское	Вторичный фосфорит, технологическая проба	11,80	66,56	0,050	4,24
25	Тамалыкское	Вторичный фосфорит, технологическая проба	22,97	32,65	0,004	0,17
26	Белкинское	То же	17,85	29,61	0,035	1,96
27	Белоусинское	Вторичный фосфорит, штучная проба	33,00	8,56	0,021	0,64
28	Хараулах, ЯАССР	Конкреция фосфорита	12,07	54,09	0,150	12,40
29	Слюдянское	Метаморфогенный апатит	40,11	0,45	0,032	0,80
30	Лао-Кай, ДРВ	Пластовый метаморфизованный фосфорит, штучная проба	37,83	3,77	0,031	0,82

элементов в изученных образцах, %

Состав лантаноидов													
La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
17,3	49,5	3,7	19,2	2,9	0,4	3,6	0,3	1,9	—	0,9	—	0,4	0,1
21,6	47,8	3,2	18,5	2,5	0,5	3,1	0,2	1,7	—	0,6	—	0,3	—
16,3	45,1	3,3	22,6	3,5	0,4	3,3	0,5	2,4	0,4	1,1	0,2	0,8	0,1
22,3	37,6	4,3	23,0	3,3	0,6	4,2	0,4	2,5	—	1,1	—	0,6	0,1
22,3	38,5	4,3	21,1	3,4	0,6	4,3	0,4	2,3	0,1	1,2	0,3	0,9	0,3
22,6	39,5	4,2	21,2	3,4	0,6	4,0	0,4	2,1	0,1	1,1	0,1	0,6	0,1
24,1	41,5	3,2	19,4	2,9	0,3	3,9	0,3	2,3	0,1	1,2	0,1	0,7	—
34,9	6,0	7,8	30,9	4,6	0,6	6,4	0,6	3,8	0,4	2,0	0,4	1,4	0,2
16,8	44,4	3,0	22,9	3,2	0,1	3,4	0,3	2,7	0,4	1,5	0,3	0,9	0,1
32,2	23,6	3,7	22,9	4,1	0,6	4,8	0,6	3,5	0,5	2,1	0,2	1,1	0,1
18,5	34,8	4,3	18,3	5,4	0,5	6,9	0,8	5,0	0,8	2,6	0,5	1,3	0,3
21,1	40,6	3,8	19,1	3,9	0,3	3,8	0,5	3,1	0,6	1,9	0,3	1,6	0,3
19,3	41,5	3,4	20,8	3,8	0,2	3,6	0,5	2,9	0,5	1,6	0,4	1,3	0,2
10,8	35,3	4,6	23,0	6,5	1,8	8,1—	0,8	4,3	0,3	2,3	0,5	1,2	0,5
9,8	38,5	4,1	20,5	7,4	0,8	8,2	0,8	4,9	—	2,4	—	1,6	0,8
9,4	50,7	2,9	16,0	4,3	2,2	5,1	—	6,5	0,7	—	—	1,4	0,7
14,4	40,3	3,6	19,0	5,3	0,7	5,9	0,9	4,6	0,9	2,4	0,4	1,3	0,3
15,2	44,4	2,9	16,0	4,4	1,7	5,3	0,5	4,8	0,5	1,9	0,5	1,4	0,5
23,3	26,3	3,5	11,7	5,7	0,6	7,6	0,9	6,9	1,6	5,7	0,9	4,4	0,9
24,9	33,1	4,1	22,1	3,3	0,7	5,5	0,4	2,9	0,2	1,7	0,2	0,9	—
19,3	37,1	4,5	22,3	4,8	1,2	5,3	0,4	3,0	0,2	1,2	—	0,7	0,2
21,6	41,2	—	5,9	—	—	5,9	—	7,8	—	9,8	—	5,9	2,0
13,6	28,2	3,2	20,6	6,1	0,8	8,4	1,1	6,6	1,2	4,4	0,8	4,3	0,6
23,6	15,3	4,3	23,5	5,4	0,9	9,0	0,9	6,3	1,1	4,0	0,5	4,3	0,9
25,2	35,3	2,5	21,9	3,4	0,8	6,7	—	2,5	—	1,7	—	—	—
22,4	37,6	3,8	18,8	4,7	0,5	4,4	0,6	3,3	0,5	1,8	0,3	1,1	0,2
24,1	28,9	4,8	15,2	6,8	0,9	6,8	0,6	5,4	1,2	3,3	0,6	1,4	0,6
17,6	36,5	3,5	21,2	4,1	0,6	5,9	0,6	4,1	0,6	2,4	—	1,8	1,2
21,2	40,5	3,5	21,2	3,3	0,6	2,9	0,6	2,5	0,4	1,2	0,2	1,7	0,2
29,0	21,2	3,8	10,1	5,5	0,7	8,4	0,9	7,2	2,0	5,7	0,9	4,1	0,1

1	2	3	4	5	6	7
31	Эль-Мохаммед, АРЕ	Зернистый фосфорит, технологическая проба	23,33	18,27	0,028	1,20
32	Расвумчорр, Хибиньы	Вторичный штаффе- лит, штучная проба	38,06	0,96	0,005	0,13
33	Белкинское	Нерастворимый оста- ток	—	—	0,038	—
34	Егорьевское	То же	—	—	0,005	—

* В материале самой технологической пробы, из которой отобраны эти обогащенные штуфы,

морских фосфоритов. Как на это указывалось ранее одним из авторов (Семенов, Холодов, Баринский, 1962), и палеозойские, и мезозойско-кайнозойские фосфориты содержат весьма близкие количества ΣTR_2O_3 ; не обнаруживают также существенных отличий в содержании РЗЭ платформенные и геосинклинальные залежи. Даже различные петрографические типы фосфоритов (пластовые, желваковые, раковинные, галечные и др.) в среднем характеризуются близкими содержаниями РЗЭ. По всей вероятности, такое постоянство в содержаниях TR_2O_3 указывает на сингенетичность накопления редких земель и фосфоритов.

Такой же вывод можно сделать, изучив корреляционную зависимость между фосфором и редкими землями. При литолого-геохимическом исследовании фосфоритов Аксай (Каратау) нами было установлено, что кривые распределения P_2O_5 и ΣTR_2O_3 в ряде разрезов ведут себя симбатно. Проведенная статистическая обработка химических анализов 29 проб фосфатных пород месторождения Аксай и 18 проб месторождения Арал-Тюбе показала, что между фосфатом кальция и суммой РЗЭ существует зависимость, которая оценивается коэффициентами корреляции от +0,412 до +0,64. Положительный результат дала проверка гипотезы о согласованности распределения этих величин с нормальной функцией вида

$$F(x) = I - \lambda(\alpha - x); \mu, \sigma^2,$$

где α — const; μ — математическое ожидание случайной величины; σ^2 — дисперсия.

Отсутствие собственных редкоземельных минералов заставляет предположить, что основная масса ΣTR_2O_3 в фосфоритах представляет собой изоморфную примесь в кристаллической решетке фосфатных минералов (курскит, франколит, фторапатит).

Любопытные данные, проливающие свет на время и механизм включения РЗЭ в морские фосфориты, были получены недавно одним из авторов данной статьи совместно с Г. Н. Батуриным и В. З. Блисковским (Батурин и др., 1972). Изучение 8 проб современных океанских фосфоритов показало, что в наиболее молодых конкрециях содержание ΣTR колеблется от <0,005 до 0,01% при наименьших отношениях $\Sigma TR_2O_3/P_2O_5$. В более древних фосфатных образованиях количество РЗЭ достигает 0,01—0,06%, а отношение $\Sigma TR_2O_3/P_2O_5$ возрастает до 0,001—0,004. По-видимому, извлечение РЗЭ из морской воды фосфором происходит по истечении определенного времени и осуществляется сорбционным путем, причем в более древних фосфоритовых желваках мы имеем количества РЗЭ, вполне соизмеримые с наиболее распространенными содержаниями РЗЭ в морских фосфоритах вообще.

8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
24,7	32,9	4,0	21,4	3,5	1,0	5,3	0,5	3,3	0,3	1,6	—	1,3	0,3
33,8	42,1	1,5	16,5	1,5	—	1,5	—	1,5	—	0,8	—	0,8	—
31,7	14,3	2,9	15,8	3,7	0,8	7,9	0,5	5,0	1,6	5,5	0,8	8,2	1,3
18,1	43,4	2,4	27,7	2,4	—	3,6	—	2,4	—	—	—	—	—

найдено 0,004% $\Sigma \text{R}_2\text{O}_3$ (и 14,01% P_2O_5).

Стронций постоянно присутствует в морских фосфоритах в количестве 0,02—0,36%, что значительно уступает его содержанию в магматических апатитах (см. рисунок). В то же время следует отметить, что, согласно данным В. З. Блисковского и др. (1967), изучившего более 200 проб фосфоритов из различных месторождений СССР, между P_2O_5 и стронцием постоянно наблюдается сильная прямо пропорциональная зависимость ($K=0,96-0,97$). Мало того, в пределах каждого отдельно взятого месторождения можно рассчитать свой наклон прямой, характеризующей отношение $\text{SrO}/\text{P}_2\text{O}_5$; авторы объясняют это тем, что в каждом отдельном палеоводоеме, в котором шло накопление фосфоритов, отношение концентраций Ca^{2+} и Sr^{2+} было постоянным, определяло тип наиболее характерных осадков (карбонатные илы, терригенно-глинистые илы) и отражалось в составе фосфатных накоплений.

Таким образом, наблюдаемая корреляция между P_2O_5 и SrO может служить доказательством изоморфного вхождения стронция в кристаллическую решетку фосфатных минералов, где он предпочтительнее замещает Ca^{2+} .

Сравнивая состав элементов-примесей в апатитах магматогенно-гидротермального цикла и осадочных отложений, нельзя не видеть, что содержание Th, РЗЭ и Sr в последних заметно уменьшается и становится более монотонным (см. рисунок). Однако следует также иметь в виду, что морские фосфориты, кроме отмеченных выше элементов, почти всегда содержат еще и другие элементы, особенно связанные с часто присутствующими в фосфоритоносных отложениях терригенными компонентами, глауконитом, сульфидами или органическим веществом.

Тяжелые минералы терригенного генезиса нередко связаны с желваковыми платформенными фосфоритами и концентрируются не только среди вмещающих отложений, но иногда оказываются заключенными внутри самих фосфоритовых желваков. С ними в фосфоритах могут накапливаться Ti, Zr, Au, В, а также редкие земли.

Титан и цирконий входят в состав ильменита, лейкоксена, рутила, циркона, титаномагнетита и других аксессуарных минералов, формирующих россыпи. В желваковых фосфоритах Флориды (США) Ф. Хантер (Hanter, 1947) описал подобную ассоциацию тяжелых минералов, а позднее здесь даже был положительно решен вопрос о их промышленном использовании; в 1960 г. в США был взят патент на извлечение из фосфатной руды концентратов тяжелых минералов с помощью флотации в нефтепродуктах (керосин, жирные кислоты, нефтяные остатки). По данным Л. И. Горбуновой (1973), повышенные количества титана, циркония и ванадия обнаруживаются в меловых фосфоритах центральной части Русской платформы (Шигровское, Полпинское и особенно Кимовское месторождения). Так, например,

Содержание ΣTR_2O_3 (включая иттрий) в фосфоритах, %

Регион, месторождение, тип фосфоритов, возраст	Число образцов	Содержание ΣTR_2O_3			Источник (число анализов)
		от	до	среднее	
1	2	3	4	5	6
Каратау, пластовые фосфориты, средний кембрий	107	Сл. ($<0,01$)	0,2	0,08	Семенов и др., 1962 (5); Боровик, Бурова, 1938(1); В. Н. Холодов—неопубликованные данные (101) Новые данные
Каратау, пластовые метаморфизованные фосфориты, средний кембрий	3	0,09	0,114	0,105	Новые данные
Желваковые фосфориты Русской платформы:					
а) глинистые (юра-валанжин)	19	0,023	0,36	0,0800	Семенов и др., 1962(16); новые данные (3).
б) песчаные (сеноман, палеоген)	14	0,018	0,10	0,0418	Семенов и др., 1962(8); новые данные (6)
Ракушняковые фосфориты Прибалтики и северо-запада СССР, ордовик	12	0,025	0,16	0,110	Семенов и др., 1962 (4); Блох, 1961 (1); новые данные (1); Лоог, 1968
Ракушняковые и ракушняково-зернистые фосфориты Сибирской платформы, ордовик	4	0,075	0,35	0,229	Новые данные
Зернистые фосфориты Средней Азии, палеоген	2	0,024	0,055	0,0395	» »
Пластовые кремнистые и карбонатно-кремнистые фосфориты Алтае-Саянской области, рифей—нижний кембрий	4	0,019	0,030	0,0232	Новые данные
Пластовые карбонатные фосфориты Горной Шории, рифей	2	0,004	0,005	0,0045	» »
Пластовые фосфориты «хоперского типа», Поволжье, верхний мел	4	0,012	0,144	0,0782	Семенов и др., 1962
Фосфоритные конкреции Подолии, кембрий (частично переотложенные в сеномане)	4	0,10	0,30	0,195	Семенов и др., 1962 (2), Борнеман-Старынкевич, 1924(2)
Вторичные (эпигенетические) фосфориты Алтае-Саянской области (мезокайнозойская кора выветривания)	4	0,004	0,05	0,0275	Новые данные
Конкреция фосфорита, Хараулах, Якутия, верхняя юра	1	—	—	0,15	» »
Метаморфогенные (жильные) апатиты, Слюдянка, архей	4	0,032	0,22	0,085	Борнеман-Старынкевич, 1924 (3), новые данные (1)
Пластовые фосфориты, Скалистые горы США, нижняя пермь	3	0,056	0,155	0,1030	Robinson, 1948
Пластовые фосфориты, Флорида, США, неоген	1	—	—	0,04*	Altschuler e. a., 1967
а) land pebble	1	—	—	0,046	Robinson, 1948
то же	3	—	—	0,0586*	Altschuler, e. a., 1967
б) hard rock	1	—	—	0,014	Robinson, 1948
в) soft phosphate	1	—	—	0,010	Hill e. a., 1932
г) wast pond	1	—	—	0,030	То же
Теннесси, США, ордовик					
а) синие фосфориты	1	—	—	0,045	Robinson, 1948
б) бурые фосфориты	2	0,015	0,030	0,0225	То же
Фосфориты Северной Африки, мел, палеоген	3	0,028	0,11	0,067	Robinson, 1948 (2) новые данные (1)

1	2	3	4	5	6
Метаморфизованный фосфорит, Вьетнам, ордовик	1	—	—	0,031	Новые данные
Болгария, геосинклинальные фосфориты, олигоцен	2	0,006	0,052	0,029	Алексиев, Арнаулов, 1965
Болгария, желваковые фосфориты, юра—мел	11	0,001	0,258	0,0437	То же
ГДР, конкреции фосфорита, девон—карбон	2	0,13	0,20	0,165	Семенов и др., 1962
Китай, пластовые фосфориты, синий, кембрий	?	0,017	0,10	—	Холодов, 1963; Бушинский, 1958; Robinson, 1948
Островные фосфориты	2	0,005	0,011	0,008	

* В чистом фосфате.

по А. П. Ясыреву (1964), в песках Кимовского месторождения устанавливается до 0,93 кг/м³ рутила, до 1,45 кг/м³ лейкоксона, до 10,9 кг/м³ ильменита, до 3,04 кг/м³ циркона, а также значительное количество граната, турмалина и других полезных минералов.

Редкие земли в платформенных желваковых фосфоритах могут, по-видимому, также накапливаться механическим путем, за счет аксессуарного монацита. При этом возможно появление концентраций тория, который в монацитах сопровождает РЗЭ и U (Хейнрих, 1962).

Золото в несколько повышенных количествах было обнаружено в меловых фосфоритах Русской платформы А. П. Ясыревым (1967, 1969); по данным пробирного и спектрального анализа в фосфатных желваках Кимовского месторождения золота содержалось 5·10⁻⁶%, Егорьевского — 5—20·10⁻⁶%, а в фосфоритах Щигровского месторождения оно вообще обнаружено не было. Позднее в сеноманских и палеогеновых морских фосфоритах Украины Д. Н. Коваленко и У. К. Латиш (1973) нашли 3·10⁻⁶—7,8·10⁻⁶% золота и до 2·10⁻⁴% серебра.

Согласно весьма неопределенным геохимическим построениям А. П. Ясырева (1967, 1969), золото распространено и в фосфатных желваках, и во вмещающих их породах (пески, глины). И хотя этот исследователь обнаруживал повышенные количества золота в сульфидных стяжениях и глаукоците, все же основную его массу он относит к типичным терригенным компонентам. По данным Д. Н. Коваленко и У. К. Латиша (1973), главными носителями золота являются сульфиды.

Бор впервые был встречен К. Джекобом с сотрудниками (Jacob e. a., 1933) в виде обломочного турмалина в гальках желваковых фосфоритов Флориды. Недавние исследования Ю. Н. Занина и др. (1971) показали, что этот элемент особенно типичен для ордовикских и меловых фосфоритов Русской платформы, где его содержания почти на порядок превышают кларк (22—92·10⁻⁴%). Однако повышенные содержания бора в глинистых разновидностях морских фосфоритов, а также некоторые новые сведения о геохимии этого элемента в зоне осадкообразования (Озол, 1967) позволяют связывать его накопление с терригенными глинистыми минералами, а не с аксессуарными включениями типа турмалиновых обломков.

Большое значение в геохимии морских платформенных фосфоритов имеет также так называемый глаукоцитовый эффект, описанный впервые в работе В. Н. Холодова и др. (1966) и подтвержденный в дальнейшем исследованиями Д. А. Минеева (1974) на других объектах. Суть его сводится к тому, что главные элементы-примеси, накапливающиеся в желваках фосфоритов (U, TR₂O₃ и др.), концентрируются в меньшей степени в глаукоцитах, парагенетически связанных с

желваковыми фосфоритами. Кроме U и P3Э в глауконитах накапливаются Ti, Li, B, Be, V, Cr.

Уран в глауконитах в количестве от следов до 0,72% был обнаружен М. Ф. Каширцевой и др. (1961); авторы отметили, что в каждом отдельном зерне глауконита этот элемент распределяется более или менее равномерно, образует сгустки или обволакивает отдельные микрокристаллические индивидуумы.

Редкие земли в глауконитовых песках Вятско-Камского месторождения (от 0,05 до 0,12%) были найдены В. Н. Холодовым и др. (1966); выделение чистой глауконитовой фракции дало обогащение до 0,38—0,44% $\Sigma \text{TR}_2\text{O}_3$, а в средней пробе эйфелей содержание $\Sigma \text{TR}_2\text{O}_3$ оказалось равным 0,14%. В глауконитах Егорьевского месторождения $\Sigma \text{TR}_2\text{O}_3$ составила 0,16% (Минеев, 1974). По составу лантаноидов P3Э глауконитов мало отличались от P3Э фосфоритов. Наибольшие количества P3Э содержали темно-зеленые, богатые калием и железом разности глауконитовых зерен, причем редкоземельные минеральные обособления обычно заполняют в зернах центральные полости или, по-видимому, равномерно распределяются по всему зерну.

Бор и литий в глауконитах первоначально обнаружил П. П. Пилипенко (1927, 1934); в недавних исследованиях И. В. Николаевой и др. (1971₁) было показано, что количество бора в глауконитах ордовика северо-западной части Русской платформы колеблется от 0,037 до 0,2%, в среднем составляя 0,07%, тогда как в селадонитах и глауконитах того же возраста на Сибирской платформе содержится 0,016—0,18% этого элемента, что в среднем равно 0,056%. И. В. Николаева с сотрудниками (1971₂) установила также, что 24 образца глауконита венда — ордовика Сибирской и Русской платформ содержат 0,02—0,07% Li_2O .

Как это хорошо известно геохимикам, морские фосфориты самого различного типа могут тесно ассоциироваться с органическим веществом и сульфидами, причем количество сульфидов, импрегнирующих фосфоритоносную породу, обычно сильно варьирует от месторождения к месторождению. Именно с сульфидной частью фосфоритов связаны повышенные содержания As, Pb, Ag, Au, Se, Tl.

Мышьяк в магматических апатитах изучали З. М. Гилева и Б. И. Мелентьев; этими авторами была показана нетипичность мышьяка, содержание которого в 11 пробах апатитов колебалось от 0,00013 до 0,00024% при кларке в 0,0006%.

Поэтому когда В. З. Блисковский и др. (1968) установили, что в 200 пробах морских фосфоритов содержание мышьяка варьирует от 0,0003 до 0,01%, стало очевидным, что в отличие от апатитов фосфориты концентрируют этот элемент.

Этим же исследователем было показано, что главными концентраторами мышьяка в фосфоритах являются сульфиды, реже гидроокислы железа, причем в первых наиболее вероятно изоморфное вхождение мышьяка в кристаллическую решетку, во вторых — сорбция. Обогащенные сульфидами тяжелые фракции фосфоритов содержат до 0,02% мышьяка, причем 30% этого количества легко из них извлекается простым растворением. Самые высокие содержания мышьяка установлены в сульфидоносных желваковых фосфоритах Русской платформы (до 0,0047%), пиритсодержащих пластовых фосфоритах Каратау (до 0,042%), а также в пиритизированных фосфатных раковинах Маарду (до 0,002%).

Свинец в кристаллических апатитах изверженных пород долгое время считался довольно обычной кристаллохимической составляющей, поскольку уже известен пироморфит — свинецсодержащая разновидность хлорапатита. Однако более поздними исследованиями (Дир и др., 1966) доказано, что свинец в апатитах очень редок.

В морских фосфоритах распределение свинца изучали В. МакКелви (McKelvey, Nelson, 1950), Ф. Фoa (Foa, 1958), а также В. З. Блисковский (1969). Последним было показано, что в среднем в фосфоритах месторождений СССР присутствует от 0,0001 до 0,008% свинца; при этом максимальные количества этого металла были найдены в содержащих сульфиды пластовых фосфоритах Каратау и Горной Шории, в сульфидоносных ордовикских ракушечниках Маарду и желваковых фосфоритах Вятско-Камского месторождения на Русской платформе. Очевидно, что главной формой нахождения свинца является галенит и лишь небольшая часть этого металла присутствует в сорбированном состоянии в связи с фосфатным веществом.

Вероятно, с сульфидами в морских фосфоритах связаны высокие содержания Se (до 0,001% в фосфоритах Актюбинской группы), Tl (около 0,00001% в ракушечниках Маарду), Ag и Au.

Органическое вещество в желваковых платформенных фосфоритах обычно присутствует в качестве ничтожной примеси, но в зернистых, а тем более пластовых геосинклинальных фосфоритовых месторождениях его содержание достигает 2—3, а иногда и 10—20%. В таких резко обогащенных органикой фосфоритоносных толщах, как например, в хорошо изученной пермской формации Фосфория (США), в повышенных количествах встречаются V (до 0,40% V_2O_5), Mo (до 0,1%), Co и Ni (до 0,3%), Zn (до 1,3%), Pb и Se (Gulbrandsen, 1960). Здесь возникает набор элементов, более типичный для черных углеродсодержащих сланцев, нежели для фосфоритов. Поэтому можно предположить, что концентрации редких и радиоактивных элементов в описанном выше месторождении образовались вследствие пространственного совмещения фосфатных и ванадиеносных углисто-глинистых фаций. Несмотря на то, что большинство фосфоритов сами по себе не являются ванадиеносными, многие из них в разрезе и на площади парагенетически связаны с ванадиеносными углистыми, углисто-кремнистыми и глинистыми сланцами (Альтгаузен, 1956).

Так, например, кембрийские фосфориты Каратау (СССР) по простираанию сменяются углисто-кремнистыми сланцами с V, Mo, Pb, Zn; ордовикские фосфоритоносные песчаники Прибалтики (СССР) перекрываются диктионемовыми сланцами, содержащими Mo, V и P; девонские фосфориты Тенесси (США) тесно связаны с урано-ванадиевыми черными сланцами Чаттануга, а залежи фосфоритов в миссисипских слоях штата Юта (США) ассоциируются с черными ванадиеносными сланцами формации Бразер. Характерно, что в одних случаях фосфориты и ванадиеносные сланцы пространственно разобщены между собой, как, например, в районе Каратау, в других случаях они территориально совмещаются, но в разрезе разделены безрудными отложениями (Прибалтика), и, наконец, известны примеры, когда фосфоритоносные и ванадиеносные фации накладываются друг на друга, совмещаясь во времени и пространстве. При этом углисто-глинистые сланцы переслаиваются с фосфоритами, а последние, в свою очередь, обогащаются углистым органическим веществом. В таких фосфоритах «набор» элементов, характерных для фосфатного вещества (TR, Sr и др.), усиливается за счет тех элементов, которые постоянно концентрируются в углисто-глинистых сланцах (V, Mo, Zn и др.), и так образуются редкометалльные месторождения типа Фосфория.

Не вызывает сомнения, что и элементы, связанные с фосфоритами (U, TR, Sr и др.), и элементы, накапливающиеся в углистых сланцах (V, Mo, Zn и др.), сингенетичны вмещающим породам (Love, 1961), т. е. образовались при совместном осаждении органического и фосфатного вещества из вод пермского бассейна.

Причина удивительного пространственного сближения фосфатных и ванадиеносных фаций в пермском бассейне полностью не ясна. Как

предполагает Н. М. Страхов, обогащение фосфоритов органикой «...происходит, по-видимому, в тех случаях, когда поднимающиеся глубинные воды не успевали достаточно разгрузиться от P_2O_5 , то ли потому, что течение было слишком быстрым, то ли потому, что фосфатов в воде было слишком много. В зону фотосинтеза тогда попадало избыточное количество P_2O_5 . Это вызывало усиленное цветение планктона, который после отмирания обогащал осадки фосфоритовой зоны органическим веществом. Так, при некоторых аномальных условиях (разрядка моря.—В.Х.) повышенное количество органического вещества становилось закономерным членом фосфатного парагенеза» (Страхов, 1960, с.246). Добавим к этому, что те же аномальные условия фосфоритообразования способствовали, по-видимому, формированию редкометального месторождения.

ВТОРИЧНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ МОРСКИХ ФОСФОРИТОВ И КОНЦЕНТРАЦИЯ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Морские желваковые, зернистые и пластовые фосфориты, содержащие редкие элементы, подвержены различным вторичным преобразованиям; наибольшее значение среди более поздних изменений имеют процессы выветривания и гидротермальной проработки, которые иногда приводят к возникновению крупных редкометаллических концентраций (см. рисунок). Выветриванию фосфоритов посвящены работы наших исследователей — Г. И. Бушинского (1951), З. Д. Поповой (1965, 1966), Н. А. Красильниковой, А. И. Смирнова (1958), А. И. Смирнова (1959), В. З. Блисковского (1967), Ю. Н. Занина (1969), а также зарубежных (Altschuler e. a., 1956; Altschuler, 1973).

В них показано, что при взаимодействии фосфоритов и инфильтрирующих в них поверхностных вод возникают два типа процессов:

1) остаточный, при котором растворяются и выносятся нефосфатные компоненты породы — сульфиды, органическое вещество, карбонаты — и создаются остаточные концентрации фосфата в зоне выветривания;

2) алюмофосфатный, при котором в условиях низких значений рН вод растворяются тонкодисперсные фосфатные минералы и возникают алюмофосфаты — наиболее характерные новообразования коры выветривания.

Эти процессы обычно развиваются последовательно. На первых стадиях выветривания интенсивно разрушаются такие компоненты морских фосфоритов, как органическое вещество и сульфиды (Холодов, 1972), и происходит частичный вынос As, Pb, Au, Ag, отчасти Se и Te, а также V, Co, Ni, Mo и других элементов (см. рисунок). В завершающие стадии (Altschuler e. a., 1956; Altschuler, 1973) формируются алюмофосфаты, среди которых варисцит $Al[PO_4] \cdot 2H_2O$ может содержать примесь скандия (до 0,80%); крапдаллит $(CaAl_4[PO_4]_2[OH]_8 \cdot H_2O)$, а также голяцит $SrAl_3[PO_4][HPO_4][OH]_6$ и дельтаит $Ca_4Al_5[PO_4]_4[OH]_4 \cdot 1,5H_2O$ несут в себе примесь стронция (до 1,80%) (Fronde! e. a., 1968), псевдовавеллит $(CaAl_3[PO_4]_2[OH]_5 \cdot X \cdot H_2O)$ содержит до 3% TiR_2O_3 ; кроме того, среди вторичных алюмофосфатов в значительных количествах могут присутствовать MnO (0,3—1,45%), TiO_2 (до 2%), а также Ga, Th, Zr и J.

Особенно любопытно накопление йода. В соответствии со старыми данными (Hill, Jacob, 1933) йод в количествах, на два порядка превышающих кларк, был обнаружен в некоторых месторождениях США; кроме того, во вторичных алюмофосфатах Лимбурга (Нассау, ФРГ) йод концентрировался в таких больших количествах, что в 60-х годах прошлого столетия он промышленным путем извлекался здесь из фосфатного сырья.

Однако опробование большого количества образцов различных современных океанских фосфоритов на содержание йода (Шишкина, Павлова, 1973) дало в целом отрицательные результаты и позволило утверждать, что в процессе диагенеза морских фосфоритов, литификации фосфатных конкреций и фоссилизации костных остатков йод, в отличие от других элементов, практически не накапливается.

Можно предполагать, что в месторождениях Нассау мы имеем дело не с обычными концентрациями йода, а с накоплениями, заимствованными из подстилающих алюмофосфаты вулканогенных пород (шалыштейны); это кажется тем более вероятным, что йод, как известно, очень часто бывает связан с вулканическими эманациями.

В тесной связи с формированием алюмофосфатных зон находятся обычно подстилающие их зоны вторичного обогащения первичных фосфоритов ураном, которые очень полно были описаны ранее (Altschuler e. a., 1956).

Гораздо хуже изучены те случаи, когда на обычные морские фосфориты накладывается более поздний гидротермальный процесс; по видимому, именно с этими сложными в генетическом отношении образованиями связаны высокие концентрации урана и циркона в виде аршиновита.

РЕДКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ В ФОСФАТНЫХ КОСТНЫХ ОСТАТКАХ

Фосфатные костные остатки, принадлежащие самым разнообразным организмам, интенсивно концентрируют элементы-примеси. Среди них особенно выделяются фосфатные костные остатки рыб, широко распространенные в самых различных по возрасту отложениях фанерозоя.

Формы, в которых захороняются рыбные остатки, чрезвычайно разнообразны — описаны фосфатные зубы, слуховые косточки, чешуя, шипы, неопределенный костный детрит и скелеты рыб хорошей сохранности. По составу они обычно сложены фосфатным минералом, близким к франколиту.

Чаще всего костные остатки рыб рассеяны среди вмещающих пород и представляют лишь палеонтологический интерес, однако иногда они образуют скопления типа «рыбных кладбищ», состоящие из хорошо сохранившихся скелетов, или накапливаются в виде брекчий, сложенных из неопределенных обломков костного детрита. В этих случаях они обычно могут рассматриваться как залежи фосфоритов.

Характерной особенностью таких скоплений рыбных остатков является первичная концентрация в них органического вещества, что почти всегда приводит к интенсивному образованию диагенетических сульфидов. Кроме того, высокая пористость костной ткани, а также огромная сорбционная поверхность фосфатной костной массы, наряду с интенсивным прижизненным накоплением некоторых редких элементов, приводят к тому, что рыбные скопления в последнее время стали рассматриваться как очень важный потенциальный источник редких и радиоактивных металлов.

Концентрации редких элементов в таких «рыбных кладбищах» были описаны в работах А. В. Коченова, В. В. Зиновьева (1960), А. М. Блоха (1961), А. М. Блоха, А. В. Коченова (1964), М. М. Мстиславского и В. В. Зиновьева (1969), А. В. Коченова и др. (1970, 1973), Д. А. Минеева (1974), а также В. Рэлфа с соавторами (Ralph e. a., 1968) и Р. Паркера и Г. Тутса (Parker, Toots, 1970).

Так же, как и во всех других типах месторождений, в фосфатных костных остатках рыб накапливаются радиоактивные элементы, редкие земли и стронций (см. рисунок), однако количественные соотноше-

ния этих элементов несколько иные, нежели в морских фосфоритах или апатитах.

Радиоактивные элементы представлены ураном и торием. Наиболее типичен для фосфатных костных остатков уран, количество его достигает иногда 0,55% (McKelvey, 1956). В костных остатках рыб из современных отложений также иногда присутствуют повышенные количества урана, причем наибольшее содержание этого элемента встречено в захоронениях на дне океанов (Блох, Коченов, 1964). Экспериментально доказана возможность прижизненного накопления урана в костях рыб (Телитченко, 1958).

Уран либо присутствует в форме окислов, либо прочно связан с фосфатом кальция (Коченов и др., 1973).

Торий в значительных количествах был встречен в остатках ихтиофауны девона Шотландии. До 0,51% ThO_2 накапливалось в органическом веществе костной ткани (Bowie, Atkin, 1956). Более поздние исследования А. М. Блоха и А. В. Коченова (1964) этих данных не подтвердили.

Редкие земли присутствуют в фосфатных костных остатках рыб в количестве, в среднем равном 0,95%; состав РЗЭ весьма близок к их составу в фосфоритах (Коченов, Зиновьев, 1960). Содержание TR_2O_3 находится в определенной зависимости от количества костных остатков и P_2O_5 ; между содержанием РЗЭ и фосфора существует прямая корреляционная зависимость ($r = \text{от } +0,74 \text{ до } +0,95$ при n от 67 до 242 в разных выборках) с довольно постоянным соотношением $100 \Sigma \text{TR} / \text{P}_2\text{O}_5 = 3,4$. Собственных редкоземельных минералов не обнаружено (Минеев, 1974). В отдельных костных остатках состав и концентрация РЗЭ определяются индивидуальными свойствами костных остатков как адсорбентов; при этом большое значение имеет величина свободной поверхности кости.

В костях современных рыб содержание РЗЭ редко превышает 0,0n% (Батурин и др., 1972), поэтому предполагается, что TR_2O_3 в основном концентрируется в фосфатных костных остатках, прошедших стадию диагенеза. С РЗЭ в «рыбных кладбищах» тесно ассоциируется скандий; его содержание достигает 0,015% Sc_2O_3 (Борисенко, 1961).

Стронций всегда присутствует в костных остатках в повышенных количествах (0,22—1,10%); обычно он так же, как и другие элементы, тесно связан с фосфатным веществом, но когда его содержание превышает 1%, он находится в виде целестина, импрегнирующего костную ткань (Блох, Коченов, 1964). Примечательно, что стронций прижизненно накапливается в костях рыб, где его количества оказываются обычно равными содержанию в древних ископаемых обломках (Parker, Toots, 1970).

С сульфидами, в изобилии сконцентрированными в местах захоронения рыбных остатков, обычно накапливаются Re, As, Se, Pb, Co и Ni.

В целом, сравнивая между собой концентрации элементов-примесей в крупнокристаллических магматогенных апатитах и в скрытокристаллических тонкодисперсных фосфоритах (см. рисунок), можно утверждать, что во всех разновидностях фосфоритов содержание радиоактивных элементов, редких земель и стронция падает; при этом в составе радиоактивного комплекса элементов начинает преобладать не торий а уран, а в околосларковом спектре лантаноидов фосфоритов отмечается аномальное накопление иттрия, скандия и часто дефицит церия. Однако наряду с этим обеднением и изменением состава постоянных примесей благодаря присутствию терригенных компонентов, органики и диагенетических образований — сульфидов и глауконита, в фосфоритах иногда накапливается ряд элементов, совершенно не характерных для апатитов; многие из них формируют концентрации, имеющие промышленное значение.

Многообразие попутных полезных компонентов в фосфатном сырье при огромном масштабе переработки давно привлекало к себе внимание технологов, однако к практическому осуществлению разработок приступают лишь теперь. Этому способствовало три важных обстоятельства: увеличение спроса на редкие и радиоактивные металлы, переход фосфатной промышленности на массовое производство концентрированных и комбинированных (калийно-азотно-фосфатных) удобрений, а также интенсивное совершенствование методов жидкостной экстракции, ионного обмена и сорбции (Коган, Скрипка, 1973).

Как следует из вышеизложенного, в связи с повышенным содержанием фосфора и редких элементов комплексное апатитовое сырье в целом предпочтительнее фосфоритового; в то же время фосфоритовые руды некоторых типов — значительно более перспективный источник урана.

Промежуточное положение по концентрации редких и радиоактивных металлов занимают органогенно-фосфатные руды (ископаемый костный детрит, ракушняково-зернистые и др.), комплексное освоение которых делает рентабельным попутное извлечение тех и других. Попутное извлечение РЗЭ из апатитов освоено в Финляндии, планируется в Канаде и других странах.

Попытки попутного получения урана из фосфоритов предпринимались неоднократно в США и других странах. По последним сведениям, при существующей повышенной цене на уран Израиль может извлекать из фосфатов 100—150 т урана по цене 20—30 долл. за 1 кг, что было бы достаточно для обеспечения топливом 3—4 атомных электростанций. Подобные сообщения поступают и из других стран. Обсуждается проблема попутной добычи циркония и титана из фосфатов и гидротермальных фосфатных руд разных типов. Необходимость очистки от вредных примесей делает целесообразным попутное извлечение из фосфатов стронция, мышьяка и свинца.

Таким образом, практическое значение микропримесей редких и радиоактивных элементов в апатитах и фосфоритах неуклонно возрастает. Соответственно возрастает необходимость комплексной оценки всех месторождений фосфатного сырья. Важнейшими критериями при этом, по-видимому, должны служить:

а) **освоенность месторождений**; за редчайшими исключениями (ископаемый костный детрит и т. п.) редкие элементы оказываются попутными и полезными компонентами;

б) **способ и масштабы переработки**; при прочих равных условиях азотнокислый способ переработки и некоторые варианты термовозгонки оказываются предпочтительнее, так как способствуют более рентабельному попутному извлечению РЗЭ, Sr, F;

в) **содержание и форма нахождения редких элементов**; более богатое сырье с наиболее высоким содержанием редких элементов в фосфатном концентрате или в особом технологичном мономинеральном промышленном продукте (глауконит, циркон) всегда будет предпочтительнее;

г) **актуальность очистки от вредных примесей**; в ряде случаев необходимость очистки от U, Sr, As и т. п. может ускорить освоение этих попутных компонентов;

д) **экономическая эффективность извлечения** всегда будет последним, наиболее важным аргументом в пользу практического использования редкометалльных и радиоактивных компонентов разнообразного фосфатного сырья, в том числе фосфоритов разного состава и генезиса.

- Алексиев Е., Арнаудов В.** Редкие земли, уран, торий в някои български фосфорити.— «Трудове върху геологията из България. Серия геохим., минер., петрогр.». Кн. 5. София, 1965, с. 69—78.
- Альтгаузен М. Н.** Причины возникновения эпохи накопления редких металлов и фосфора в морских осадках нижнего палеозоя. М., Госгеолиздат, 1956. 16 с.
- Батурин Г. Н.** Уран в современном морском осадкообразовании. М., Атомиздат, 1975. 152 с.
- Батурин Г. Н., Блисковский В. З., Минеев Д. А.** Редкоземельные элементы в фосфоритах со дна океана.— «Докл. АН СССР. Серия геол.», 1972, т. 207, № 4, с. 954—957.
- Беус А. А.** Геохимия литосферы. М., «Недра», 1972. 296 с.
- Беляков М. А., Терентьев Э. П., Акиндинов В. А.** О корреляционной связи между содержанием P_2O_5 и естественной радиоактивностью платформенных фосфоритов.— В кн.: Литология фосфорит. отложений. М., «Наука», 1976, с. 156—158.
- Блисковский В. З.** Фосфоритоносная кора выветривания на месторождении Большие Джебарты (Вост. Саян).— «Литология и полезные ископаемые», 1967, № 4, с. 34—42.
- Блисковский В. З.** Геохимия свинца в фосфоритах.— «Геология рудных месторождений», 1969, т. XI, № 2, с. 95—97.
- Блисковский В. З.** Молибден, хром и ванадий в фосфоритах.— «Геохимия», 1969, № 9, с. 1082—1097.
- Блисковский В. З., Ефимова В. А., Романова Л. В.** О содержании стронция в фосфоритах.— «Геохимия», 1967, № 12, с. 1508—1512.
- Блисковский В. З., Романова Л. В., Смирнов А. И., Едакова Л. М.** Мышьяк в фосфоритах.— «Геохимия», 1968, № 6, с. 709—719.
- Блисковский В. З., Минеев Д. А., Холодов В. Н.** Акцессорные лантаноиды в фосфоритах.— «Геохимия», 1969, № 11, с. 1348—1352.
- Блисковский В. З., Минеев Д. А., Холодов В. Н.** О составе лантаноидов в фосфоритах.— «Докл. АН СССР. Серия геол.», 1969, т. 186, № 4, с. 932—935.
- Блох А. М.** Редкие земли в остатках палеозойских рыб Русской платформы.— «Геохимия», 1961, № 5, с. 390—400.
- Блох А. М., Коченов А. В.** Элементы-примеси в костном фосфате ископаемых рыб.— В кн.: Геология месторождений редких элементов. Вып. 24. М., «Недра», 1964, с. 3—106.
- Борисенко Л. Ф.** О нахождении скандия в костных остатках рыб третичного возраста.— «Труды ИМГРЭ АН СССР», 1961, вып. 7, с. 65—70.
- Боровик С. А., Бурова Т. А.** О содержании редких земель в фосфоритах Каратау.— «Докл. АН СССР. Серия геол.», 1938, т. 20, № 5, с. 369—370.
- Борнеман-Старынкевич И. Д.** Содержание редких земель в апатитах.— «Докл. АН СССР», 1924, с. 39—41.
- Бородин Л. С., Казакова М. Е.** Беловит — новый минерал из щелочных пегматитов.— «Докл. АН СССР. Серия геол.», 1954, т. 96, № 3, с. 616—620.
- Бушинский Г. И.** О выветривании фосфоритов.— В кн.: Памяти акад. А. Д. Архангельского. М., Изд-во АН СССР, 1951, с. 593—600.
- Бушинский Г. И.** О мелководности фосфоритовых месторождений и их генезисе.— В кн.: Дельтовые и мелководные отложения. М., Изд-во АН СССР, 1963, с. 102—107.
- Васильева З. В.** Минералогические особенности и химический состав апатита.— В кн.: Апатиты. М., «Наука», 1968, с. 31—59.
- Волкова М. И., Мелентьев Б. И.** Химический состав хибинских апатитов.— «Докл. АН СССР. Серия геол.», 1939, т. 25, № 2, с. 121—133.
- Гавшин В. М., Бобров В. А., Пялинь А. О., Резников И. В.** Два типа «сорбионного» накопления урана в осадочных породах.— «Геохимия», 1973, № 6, с. 886—897.
- Гавшин В. М., Бобров В. А., Зоркина Л. С.** Количественные соотношения между ураном и фосфором в фосфоритоносных осадочных породах.— «Литология и полезные ископаемые», 1974, № 6, с. 118—126.
- Герасимовский В. И.** Геохимия фосфора в нефелинсодержащих магматических породах.— В кн.: Апатиты. М., «Наука», 1968, с. 15—26.
- Горбунова Л. И.** Химический состав мезозойских фосфоритов Русской платформы.— В кн.: Рудоносность осадочных пород. М., «Наука», 1973, с. 118—135.
- Дир У. А., Хауи Р. А., Зусман Дж.** Апатит.— В кн.: Породообразующие минералы. М., «Мир», 1966, т. 5, с. 357—375.
- Дудкин О. Б.** О стронциевом апатите Хибинских тундр.— «Материалы по минералогии Кольского полуострова». Кировск, изд. АН СССР, 1959, вып. 1, с. 107—111.
- Занин Ю. Н.** Геология фосфатоносных кор выветривания и связанных с ними месторождений фосфоритов. М., «Наука», 1969. 157 с.
- Занин Ю. Н., Козлова Л. Ф., Замирайлова А. Г.** Бор в фосфоритах.— «Геохимия», 1971, № 11, с. 1369—1371.
- Карпова М. И., Харитоновна Р. Ш., Варфоломеева Е. К.** Исследование фосфоритов физическими методами.— В кн.: Литология фосфоритоносных отложений. М., «Наука», 1976, с. 137—147.

- Каширцева М. Ф., Шевнин А. Н., Воронкевич Л. В.** Ураноносные глаукоциты.— «Сов. геология», 1961, № 11, с. 131—137.
- Коваленко Д. Н., Латиш У. К.** К вопросу о золотоносности фосфоритов Украины.— «Доловіді АН УССР», 1973, т. 5, № 10, с. 885—887.
- Коган Б. И., Скрипка И. П.** Об извлечении редкоземельных элементов из апатитов и фосфоритов.— В кн.: Редкие элементы (сырье и экономика). Вып. 8. М., изд. ИМГРЭ, с. 3—57.
- Коченов А. В., Зиновьев В. В.** Распределение редкоземельных элементов в фосфатных остатках рыб из майкопских отложений.— «Геохимия», 1960, № 8, с. 714—725.
- Коченов А. В., Мстиславский М. М., Столяров А. С.** Ископаемые металлоносные залежи костного детрита рыб.— В кн.: Состояние и задачи советской литологии. Т. II. М., «Наука», 1970, с. 165—171.
- Коченов А. В., Дубинчук В. Т., Гермогенова Е. В.** Форма нахождения урана в фосфатных остатках ископаемых рыб.— «Сов. геология», 1973, № 3, с. 69—77.
- Красильникова Н. А., Смирнов А. И.** Вторичное обогащение фосфоритных залежей в континентальных условиях.— «Бюл. науч.-техн. журн. МГУОН СССР», 1958, № 3, с. 35—37.
- Левина С. Д., Смилькстын А. О., Карпов Л. Н.** Радиоактивность фосфоритов.— В кн.: Литология фосфоритных отложений. М., «Наука», 1976, с. 148—155.
- Лоог А. А.** Редкие земли в оболовых фосфатах Эстонии.— «Изв. АН ЭстССР. Хим., геол.», 1968, т. 17, № 4, с. 433—435.
- Минеев Д. А.** Лантаноиды в минералах. М., «Недра», 1969. 180 с.
- Минеев Д. А.** О повышенной иттрийности осадочных пород и связанных с ними полезных ископаемых.— «Литология и полезные ископаемые», 1972, № 4, с. 129—133.
- Минеев Д. А.** Лантаноиды в рудах редкоземельных и комплексных месторождений. М., «Наука», 1974. 237 с.
- Мстиславский М. М., Зиновьев В. В.** О причинах различия концентраций редкоземельных элементов на хемогенных и некоторых органогенных фосфатах.— «Докл. АН СССР. Серия геол.», 1969, т. 185, № 5, с. 1145—1148.
- Николаева И. В., Ковалева Л. Т., Сухаренко А. В.** Эволюция химического состава и классификация минералов группы глаукоцитов.— В кн.: Глаукоцит в современных нижнепалеозойских и докембрийских отложениях. М., «Наука», 1971, с. 81—111.
- Николаева И. В., Симонова В. И., Бородаевская З. В.** Бор в ордовикских минералах группы глаукоцита.— В кн.: Глаукоцит в современных нижнепалеозойских и докембрийских отложениях. М., «Наука», 1971, с. 124—131.
- Никольская Ю. П., Таранцева М. И.** К вопросу о геохимии урана в фосфоритах.— «Геол. и геофиз.», 1967, № 12, с. 40—46.
- Озол А. А.** Особенности геохимии гипергенного бора и вопросы формирования его месторождений галогенно-осадочного типа.— «Литология и полезные ископаемые», 1967, № 5, с. 143—155.
- Пилипенко П. П.** Литий в глаукоцитах.— «Минеральное сырье», 1927, № 7—8, с. 437—440.
- Пилипенко П. П.** О совместном нахождении лития и бора в глаукоцитах.— «Ученые записки Саратов. гос. ун-та», 1934, вып. I, с. 111—117.
- Попова З. Д.** Алюмофосфатные руды Байконурского района.— В кн.: Геология и ресурсы агрохимического сырья Казахстана. Алма-Ата, «Наука», 1965, с. 40—47.
- Попова З. Д.** Вавеллит из алюмофосфатного месторождения Сарысай.— В кн.: Литолог. исслед. в Казахстане. Алма-Ата, «Наука», 1966, с. 173—185.
- Русаков В. П.** К изучению радиоактивности фосфоритов.— «Записки Областного комплексного науч.-исслед. ин-та». Киев, 1932, с. 7—13.
- Русаков В. П.** О содержании радия и тория в фосфоритах.— «Материалы к изучению естественных производительных сил западной области. Геофизика», 1933, вып. II, с. 3—11.
- Самойлов Я. В.** К минералогии фосфоритовых месторождений.— «Труды комиссии Моск. с.-х. ин-та по исследованию фосфоритов. Серия I. М., 1911—1915, с. 3—7.
- Семенов Е. И., Холодов В. Н., Баринский Р. Л.** Редкие земли в фосфоритах.— «Геохимия», 1962, № 5, с. 434—439.
- Смирнов Ф. Л.** Роль фосфора и условия его концентрации в магматических горных породах.— В кн.: Апатиты. М., «Наука», 1968, с. 15—26.
- Смирнов А. И.** Процессы формирования промышленных типов руд на фосфоритном месторождении Аксай.— В кн.: Геол. месторождений горно-химического сырья. М., Госхимиздат, 1959, с. 209—236.
- Страхов Н. М.** Основы теории литогенеза. Т. I—III. М., Изд-во АН СССР, 1960.
- Таранцева М. И.** Физико-химические исследования по обоснованию накопления и распределения урана в фосфоритах. Новосибирск, «Наука», ротапринт, 1969. 20 с.
- Телитченко М. М.** О накоплении и распространении урана, тория и стронция в дафниях и рыбах.— «Бюл. МОИП. Отд. биол.», 1958, вып. 3, с. 75—86.
- Ферман А. Е.** Геохимия отдельных элементов.— В кн.: Избр. труды. Т. V. М., Изд-во АН СССР, 1959, с. 45—332.
- Хейнрих Э. У.** Минералогия и геология радиоактивного минерального сырья. М., ИЛ, 1962. 603 с.

- Холодов В. Н. О редких и радиоактивных элементах в фосфоритах.— «Труды ИМГРЭ АН СССР», 1963, вып. 17, с. 67—109.
- Холодов В. Н. Редкие элементы в месторождениях фосфоритов.— В кн.: Геохимия, минералогия и генетические типы месторождений редких элементов. Т. III. М., «Наука», 1966, с. 685—704.
- Холодов В. Н. Редкие земли в процессе выветривания фосфоритов Каратау.— «Геохимия», 1972, № 10, с. 1063—1070.
- Холодов В. Н. Осадочный рудогенез и металлогения ванадия. М., «Наука», 1973. 261 с.
- Холодов В. Н., Горский С. П., Казанский М. Г. Редкие земли в глауконитах.— «Литология и полезные ископаемые», 1966, № 5, с. 80—89.
- Холодов В. Н., Блисковский В. З. Геохимия элементов-примесей в фосфоритоносных формациях.— В кн.: Литология фосфоритоносных отложений. М., «Наука», 1976, с. 29—42.
- Шишкина О. В., Павлова Г. А. Йод в фосфоритовых конкрециях и костном фосфате современных осадков шельфа.— «Геохимия», 1973, № 10, с. 1573—1577.
- Ясырев А. П. Микроэлементы в пластовых и желваковых фосфоритах некоторых месторождений центральных районов РСФСР.— «Литология и полезные ископаемые», 1964, № 3, с. 66—76.
- Ясырев А. П. Золото и серебро в фосфоритах Русской платформы.— «Труды ЦНИГРИ», 1967, вып. 72, с. 123—158.
- Ясырев А. П. О золотосности мезозойских желваковых фосфоритов Русской платформы.— «Докл. СССР. Серия геол.», 1969, т. 185, № 6, с. 1354—1357.
- Altschuler Z. S. The Weathering of Phosphate Deposits — Geochemical and Environmental Aspects.— In: Environmental phosphorus Handbook. N. Y.—London—Sydney—Toronto, 1973, p. 33—96.
- Altschuler Z. S., Clarke R. S., Young E. Y. Geochemistry of Uranium in Apatite and Phosphorite.— «U. S. Geol. Survey Prof. Paper. 314—D», 1958, p. 45—90.
- Altschuler Z. S., Cuttitta F., Berman S. Rare Earth in Phosphorites — Geochemistry and Economic Potential.— «U. S. Geol. Survey Prof. Paper. 575—B», 1967, p. 154.
- Altschuler Z. S., Yaffe E. B., Cuttitta F. The Aluminium Phosphate Zona of the Bone Valley Formation and its Uranium Deposits.— «U. S. Geol. Survey Prof. Paper.», 1956, 300, p. 495—504.
- Bowie S. H. U., Atkin D. An unusually radioactive fossil fish from Thurso. Scotland.— «Nature», 1956, v. 177, N 4506, p. 487—488.
- Fleischer M., Altschuler Z. S. The relationship of the rare-earth composition to geological environment.— «Geochim. et Cosmochim. Acta», 1969, v. 33, N 6, p. 725—732.
- Frondel C., Ito Y., Montgomery A. Scandium content of some aluminium phosphates.— «American Mineralogist», 1968, v. 53, N 7—8, p. 1223—1231.
- Foa F. Minor constituents and trace elements in Negev phosphate rocks.— «Nature», 1958, v. 181, N 4624, p. 1676.
- Goldberg E. D. Marine Geochemistry.— «Ann. Rev. Phys. Chem.», 1961, N 12, p. 249—265.
- Gulbrandsen R. A. Minor elements in phosphorites of Phosphoria Formation.— «Econ. Geol.», 1960, v. 55, N 6, p. 1876.
- Hanter F. R. Occurrence of heavy minerals in the pebble phosphate deposits of Florida.— «Mining Technol.», 1947, v. 12, N 5, p. 1—4.
- Hill W. L., Marshall H., Jacob K. Minor metallic constituents of phosphate rocks.— «Industr. and Eng. Chem.», 1932, v. 24, N 11, p. 1011—1022.
- Hill W. L., Jacob K. D. Determination and occurrence of iodine in phosphate rocks.— «J. Assoc. Agric. Chemists», 1933, v. 16, p. 927—965.
- Jacob K. D. e. a. The composition and distribution of phosphate rocks with Special reference to the United States.— «U. S. Rept. Agric. Techn. Bull.», 1933, N 364, p. 189.
- Jaffe E. B. Abstracts of the literature on synthesis of apatites and some related phosphates.— «U. S. Geol. Survey. circ.», 1951, v. 135, p. 167.
- Krauskopf K. B. Sedimentary deposits of rare metals.— «Econ. Geol. Fiftieth. Anniver. Volume», 1905—1955, 1955, pt. I, p. 411—463.
- Larsen E. S. Jr., Fletcher M. N., Cisney E. A. Strontian apatite.— «Am. Mineral.», 1952, v. 37, N 656, p. 656—658.
- Love J. D. Vanadium and associated elements in the Phosphoria Formation on the Afton area, western Wyoming.— «Geol. Surv. Prof. Paper.», 1961, N 424-C, p. 279—282.
- McKelvey V. E. Uranium in phosphate rocks.— «U. S. Geol. Survey Prof. Paper», 1956, N 300, p. 477—481.
- McKelvey V. E. Abundance and Distribution of Phosphorus in the Lithosphere.— In: Environmental Phosphorus Handbook. N. Y.—London—Sydney—Toronto, 1973, p. 13—33.
- McKelvey V. E., Nelson J. M. The characteristics of marine uranium — bearing sedimentary rocks.— «Econ. Geol.», 1950, v. 45, p. 35—53.
- Moore C. B. Phosphorus in Meteorites and Lunar Samples.— In: Environmental Phosphorus Handbook. N. Y.—London—Sydney—Toronto, 1973, p. 1—13.
- Parker R. B., Toots H. Minor elements in fossil bone.— «Geol. Soc. Amer. Bull.», 1970, v. 81, N 3, p. 925—932.

Ralph W. Y., Wyckoff R. W. G., Doberenz A. R. The strontium content of fossil teeth and bones.—“Geochim. et Cosmochim. Acta”, 1968, v. 32, N 1, p. 109—115.

Robinson W. O. The presence and determination of molybdenum and rare earth in phosphate rocks.—“Soil Sci.”, 1948, N 66, p. 317—322.

Swaine D. Y. The Trace Element content of Fertilizers.—“Comm. Bureau of Soil Techn. Commun.”, 1962, N 52, p. 306.

Tooms Y. S., Summerhayes C. R., Cronan D. S. Geochemistry of Marine Phosphate and Manganese Deposits.—“Ocean. Mar. Biol. Ann. Rev.”, 1969, v. 7, p. 49—100.

ВЕЩЕСТВЕННЫЙ СОСТАВ ОКЕАНСКИХ ФОСФОРИТОВ

П. Л. БЕЗРУКОВ, Г. Н. БАТУРИН, В. З. БЛИСКОВСКИЙ

Институт океанологии АН СССР, Москва

Фосфориты на дне океанов распространены на подводных окраинах континентов, главным образом на шельфах, на отдельных мелководных банках, а также многих подводных горах (Батурин, Безруков, 1971, 1976; Безруков, Батурин, 1976).

На шельфах Юго-Западной Африки (Намибии) и Перу — Чили обнаружены современные и позднечетвертичные фосфориты, что позволяет исследовать здесь весь комплекс сопутствующих их формированию фациальных условий.

Характерными чертами океанографической обстановки зон современного фосфоритообразования являются пассатные ветры и постоянные вдольбереговые течения, подъем к поверхности с глубин 150—250 м обогащенных фосфором океанических вод, высокая биологическая продуктивность фитопланктона и последующих звеньев пищевой цепи. Вследствие этого на дне накапливаются биогенные, главным образом глинисто-кремнистые осадки с повышенным содержанием органического вещества и геохимически подвижного биогенного фосфора. В осадках развиваются интенсивные диагенетические процессы, включая перераспределение фосфора, который осаждается из поровых вод в виде фосфатных гелей. Постепенно уплотняясь, они превращаются сначала в рыхлые, а затем твердые фосфатные зерна и желваки. Наряду с этим в осадках происходит фосфатизация биогенного карбонатного детрита, копролитов, костей, заполнение фосфатом полостей раковин фораминифер и моллюсков (Батурин, 1969; Батурин и др., 1970).

Наиболее детально вся эта гамма фосфатных образований исследована на внутренней части шельфа Намибии на глубинах 70—120 м, где выделены следующие основные типы современных фосфатных стяжений:

1. Фосфатизированные сгустки ила размером от долей миллиметра до 8—10 см. От вмещающих темно-зеленых диатомовых илов они отличаются желтовато-серой окраской и несколько более плотной консистенцией.

2. Рыхлые фосфатные стяжения, округлые или сглаженно-уплощенные, размером до 1—4 см. Они сложены светлым микрокристаллическим (лишь в отдельных участках изотропным) фосфатом, в массе которого рассеяны пелитовые частички, обломки панцирей и шипов диатомей, редкие микроглобулы пирита. Вторым важным компонентом являются опаловые панцири диатомей размером 0,05—0,25 мм, количество которых варьирует от 1—2 до 30—40%. Часто они покрыты синеватым налетом сульфида железа; у некоторых панцирей опал стенок замещен слабо поляризующим фосфатом. В небольшом количестве (до 1—2%) присутствуют чешуйки и игольчатые кристаллики кальция. Обломочного терригенного материала не более 3—4%. Это углова-