

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ СОВРЕМЕННЫХ ДИАГЕНЕТИЧЕСКИХ ФОСФОРИТОВ В ОКЕАНЕ**Савенко А.В.** (геол. ф-к МГУ)

Ключевые слова: фосфориты, океан, поровые растворы, донные отложения, диагенез

Достоверно современные океанские фосфориты обнаружены в районах с максимально высокой биологической продуктивностью, для которых характерна наибольшая интенсивность седиментационных потоков фосфора в составе биогенного детрита и повышенные концентрации этого элемента в донных отложениях [1]. Имеющиеся литературные данные [2–6] показывают, что только в этих местах создаются концентрации растворенного фосфора, необходимые для начала осаждения фосфатов кальция. Интенсивное развитие фито- и зоопланктона обеспечивает концентрирование фосфора из недосыщенной по отношению к апатиту морской воды. Биогенный детрит наследует от организмов высокое содержание фосфора, причем вследствие небольших глубин основная часть детрита быстро достигает дна без существенного удаления фосфора. Высокие скорости осадконакопления обеспечивают захоронение в донных отложениях значительной части осевшего биогенного детрита и способствуют тому, что высвобождение фосфора при деструкции органического вещества происходит в толще осадков. В результате концентрации растворенного минерального фосфора в поровых растворах достигают нескольких десятков мг/л [7], что вполне достаточно для осаждения рассеянного аморфного апатита.

Вместе с тем остается невыясненным вопрос о механизме концентрирования фосфора из рассеянных микровыделений апатитовых фаз до рудных скоплений. По данным натурных наблюдений, в поровых растворах осадков, отлагающихся в высокопродуктивных районах океана, с глубиной происходит параллельный рост карбонатной щелочности и концентрации минерального фосфора [7]. Ранее этот факт интерпретировался как следствие увеличения растворимости рассеянных фосфатов кальция в результате образования прочных карбонатно-фосфатно-кальциевых комплексов [8, 9]. Однако прямые доказательства существования таких комплексов до сих пор отсутствуют. Наряду с этим известно [10, 11], что изоморфное замещение $\text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{PO}_4^{3-}$ сопровождается ростом равновесной концентрации растворенных фосфатов при постоянстве величин активностей других компонентов.

С целью выяснения механизма диагенетического перераспределения фосфора нами было проведено экспериментальное изучение растворимости различных апатитовых фаз в 0.05 N растворах $\text{NaNO}_3\text{--NaHCO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3$ и насыщенной по CaCO_3 искусственной морской воде с соленостью 35‰ и переменной величиной карбонатной щелочности. В опытах использовались пять образцов апатитов: гидроксилapatит и фторапатит, синтезированные в лабораторных условиях при температуре 25°C, а также природные образцы хибинского апатита и океанских копролита и фосфорита. Время экспозиции составило 2.5 мес.; отношение твердая фаза : раствор было равным 1 : 100.

Проведенные эксперименты показали (рис.1), что с увеличением щелочности и pH среды для всех изученных образцов наблюдался рост растворимости. При этом в разбавленных растворах $\text{NaNO}_3\text{--NaHCO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3$ с концентрацией $\text{Ca}^{2+} < 0.05$ мМ растворимость апатитовых фаз также как и в морской воде резко увеличивалась с ростом карбонатной щелочности. Таким образом, присутствие кальция не является необходимым условием для увеличения растворимости апатитов в карбонатных растворах. Это позволяет утверждать, что если карбонатно-фосфатно-кальциевые комплексы и существуют, то их роль значительно меньше, чем предполагалось в [8, 9].

Данные по растворимости апатитов в морской воде описываются степенной зависимостью между концентрацией растворенного минерального фосфора ($P_{\text{мин}}$, мкМ) и величиной щелочности (Alk, мг-экв/л):

$$P_{\text{мин}} = a \text{Alk}^b. \quad (1)$$

Уравнение (1) было также получено теоретически в [8] для случая, когда преобладающей формой нахождения растворенного минерального фосфора являются карбонатно-фосфатно-кальциевые комплексы. Экспериментально найденные значения показателя степени b для величины щелочности изменяются от 0.61 до 0.75, что мало отличается от теоретического (расчетного) значения, равного 0.72 [8]. Однако это совпадение нельзя считать однозначным доказательством справедливости гипотезы о диагенетической мобилизации фосфора в форме карбонатно-фосфатно-кальциевых комплексов. Причиной увеличения растворимости апатитов в карбонатсодержащих растворах может служить также изменение состава твердой фазы.

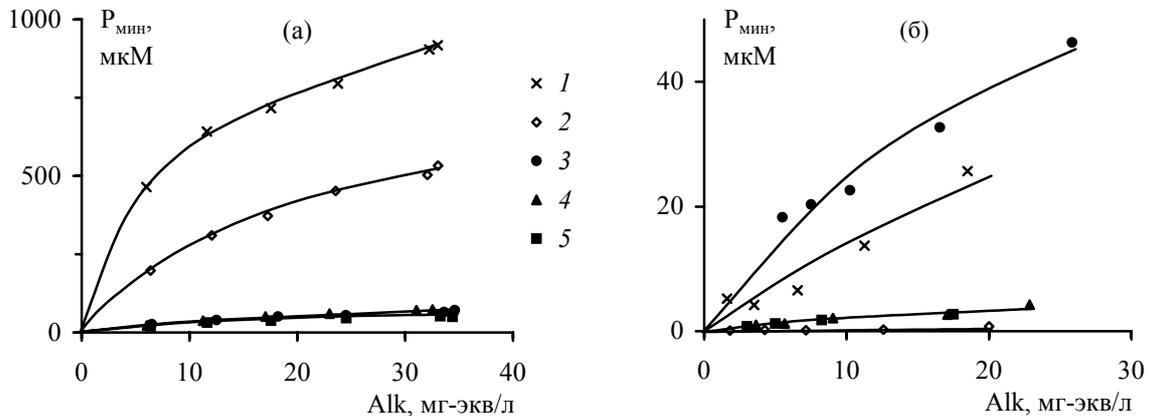


Рис.1 Зависимость растворимости апатитовых фаз в разбавленных растворах $\text{NaNO}_3\text{--NaHCO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3$ (а) и насыщенной по CaCO_3 морской воде с соленостью 35‰ (б) от величины щелочности. 1 – гидроксилapatит, 2 – фторapatит, 3 – хибинский апатит, 4 – океанский карбонатный апатит, 5 – океанский фосфорит.

Океанские фосфориты, как правило, представлены фторкарбонатапатитом, в котором часть фосфат-ионов изоморфно замещена карбонат-ионами [12 и др.], причем степень замещения должна быть тем больше, чем выше величина карбонатной щелочности поровых растворов. Поскольку в результате карбонатизации апатита происходит высвобождение растворенных фосфатов, увеличение карбонатной щелочности в нижних слоях осадочной колонки должно сопровождаться растворением рассеянных фосфатов кальция и переотложением их в вышележащих слоях осадка.

Действительно, величина карбонатной щелочности поровых растворов обычно возрастает по мере удаления от границы раздела «вода–дно». Наиболее сильно это проявляется в осадках с большим исходным содержанием органического углерода из районов с высокой биологической продуктивностью. В том же направлении увеличивается растворимость апатитовых фаз, и создаются условия для мобилизации фосфора и роста концентрации растворенных фосфатов. Отсюда следует, что вертикальные градиенты щелочности, возникающие в донных отложениях на стадии раннего диагенеза, создают аналогичные градиенты растворимости апатитовых фаз, а это, в свою очередь, приводит к возникновению потока растворенного фосфора из более глубоких слоев осадочной колонки к границе раздела «вода–дно». Вблизи этой границы – в зоне низкой растворимости апатита – возникает геохимический барьер для восходящего диагенетического потока растворенного фосфора и происходит переотложение фосфатов кальция. При благоприятных условиях многократно повторяющийся циклический процесс переотложения способен привести к формированию рудных скоплений фосфоритовых конкреций.

Изложенный механизм представляет собой альтернативу гипотезе о мобилизации фосфора в форме карбонатно-фосфатно-кальциевых комплексов. Хотя в обоих случаях рост карбонатной щелочности ведет к увеличению концентрации растворенных фосфатов, в нашей гипотезе необходимым условием фосфоритообразования является первоначальное осаждение рассеянных фосфатов кальция. Это происходит не повсеместно, а лишь в высокопродуктивных районах океана, где, собственно, и обнаруживаются достоверно современные фосфориты.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 04–05–65051)

Литература

1. Батурин Г.Н. Фосфориты на дне океанов // М.: Наука. 1978. 231 с.
2. Atlas E.L., Pytcowicz R.M. Solubility behaviour of apatites in seawater // Limnol. and Oceanogr. 1977. V. 22. № 2. PP. 290–300.
3. Савенко В.С. Экспериментальное изучение условий хемогенного осаждения фосфатов кальция из морской воды // Докл. АН СССР. 1978. Т. 243. № 5. СС. 1302-1305.
4. Gulbrandsen R.A., Roberson C.E., Neil S.T. Time and the crystallization of apatite in seawater // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1984. V. 48. № 1. PP. 213-218.
5. Батурин Г.Н., Савенко В.С. О растворимости фосфатов кальция в морской воде // Геохимия. 1985. № 4. СС. 548-553.
6. Батурин Г.Н., Савенко А.В. Проблема фосфатизации известняков в свете экспериментальных исследований // Океанология. 2002. Т. 42. № 2. СС. 210-217.
7. Савенко В.С. Основные закономерности поведения фосфора в поровых водах морских и океанских осадков // Литология и полезные ископаемые. 1990. № 5. СС. 33-49.
8. Савенко В.С. О физико-химическом механизме образования морских фосфоритов // Докл. АН СССР. 1979. Т. 249. № 4. СС. 972-976.
9. Савенко В.С. Физико-химические аспекты формирования современных океанских фосфоритов // Геохимия. 1992. № 3. СС. 377-388.
10. Jahnke R.A. The synthesis and solubility of carbonate fluorapatite // Amer. J. Sci. 1984. V. 284. № 1. PP. 58-78.
11. Verbeek R.M.H., Thun H.P., Driessens F.C.M. Solubility behaviour of defective fluorapatite and fluorhydroxyapatites // Ber. Bunsenges Phys. Chem. 1980. V. 84. PP. 159-163.
12. Белов Н.В. Об изоморфных замещениях в группе апатита // Докл. АН СССР. 1939. Т. 22. № 2. С. 90-93.

Вестник Отделения наук о Земле РАН - №1(24) 2006

Информационный бюллетень Ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии 2004 года (ЕСЭМПГ-2006)

URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2006/informbul-1_2006/hydroterm-14.pdf

Опубликовано 1 июля 2006 г

© *Вестник Отделения наук о Земле РАН, 1997 (год основания), 2006*

При полном или частичном использовании материалов публикаций журнала,

ссылка на «Вестник Отделения наук о Земле РАН» обязательна