ФОСФОР В КАРБОНАТНЫХ ПОРОДАХ

Я. Э. Юдович, М. П. Кетрис, Н. В. Рыбина

Институт геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар
eyuya@yandex.ru

Путем статистической обработки более 7000 полных силикатных анализов вычислены новые, более достоверные кларки фосфора (P_2O_5 и P, %) и фосфорных модулей ФТМ (фосфор-титанового), ФКМ (фосфор-кальциевого), ФЖМ и ФОЖМ (фосфор-железного и фосфор-общезелезного) для карбонатных пород и их аналогов — неконсолидированных молодых осадков и карбонатных параметаморфитов. Эти кларки оказались заметно более низкими, чем у предшественников. Впервые выполнен анализ корреляций содержаний фосфора и значений фосфорных модулей с породообразующими компонентами карбонатных пород, что позволило прояснить механизм накопления в них фосфора.

Ключевые слова: геохимия фосфора, фосфорные модули, кларки, корреляционный анализ.

PHOSPHORUS IN CARBONATE ROCKS

Ya. E. Yudovich, M. P. Ketris, N. V. Rybina

Institute of Geology FRC Komi SC UB RAS, Syktyvkar

By statistical processing of more than 7000 complete silicate analyses new, more reliable Clarkes of Phosphorus (P_2O_5 and P, %) and phosphorus modules for carbonate rocks and their analogues (unconsolidated young sediments and carbonate metamorphites) were calculated. These Clarkes were noticeably lower than previously calculated. For the first time, a correlation analysis of phosphorus content and values of phosphorus modules with rock-forming components of carbonate rocks was performed, which allowed to clarify the mechanism of phosphorus accumulation.

Keywords: Phosphorus geochemistry, phosphorus modules, Clarkes, correlation analysis.

Настоящая статья основана на материалах, которые в значительно дополненном виде будут рассмотрены в подготовленной к печати монографии. Карбонатными считались все породы, в которых количество карбонатного вещества составляло не менее 50 % по массе. Поэтому в статистическую совокупность для расчета кларка попали как нормальные известняки и доломиты, так и некоторые мергели [17]. Кроме того, рассмотрены «аналоги» карбонатных пород, то есть неконсолидированные современные осадки и карбонатные параметаморфиты — мраморы и кальцифиры [14].

Методика работы

Для оценки кларков фосфора мы использовали среднее медианное содержание (Me). Вычисленные средние по выборкам карбонатных пород или их аналогов использовались для построения частотных гистограмм (рис. 1), аналогично тому, как это описано [16, 19, 20].

Поскольку большинство использованных статистических совокупностей не соответствуют нормальному распределению, использование величины σ (среднего квадратичного отклонения) становится сомнительным. Поэтому для определения 95 % околосреднего интервала вокруг медианы мы использовали формулу:

$$Me \pm 1.57(Q_3 - Q_1)/\sqrt{N},$$

где Me — медиана, Q_3 и Q_1 — третий и первый квартили, N — численность выборки (в нашем случае — число выборочных средних) [23]. Содержания фосфора менее

или более околосреднего интервала считались нами соответственно ниже- или вышекларковыми.

Помимо оценок медианы для P_2O_5 и P, для характеристики трех важнейших корреляций фосфора (с титаном, железом и кальцием) вычислялись следующие 4 модуля:

ФТМ — фосфор-титановый модуль,	P_2O_5/TiO_2
ФКМ — фосфор-кальциевый модуль,	P_2O_5/CaO
ФЖМ — фосфор-железный модуль,	P_2O_5/Fe_2O_3
ФОЖМ — фосфор-общезелезный модуль,	$P_2O_5/Fe_2O_3 + FeO$

Всего по карбонатным осадкам (15 выборок), карбонатным породам (209 выборок) и метакарбонатным породам (66 выборок) нами статистически обработано около 7000 полных силикатных анализов.

Карбонатные осадки

Известно, что в осадках преобладает биогенный фосфор — $P_{\text{био}}$, имеющий две главные формы — фосфор органического вещества $P_{\text{орг}}$ и фосфор скелетных остатков — $P_{\text{мин}}$. В относительно мелководных шельфовых и гемипелагических осадках, накапливавшихся с высокой скоростью, в балансе общего фосфора преобладает $P_{\text{орг}}$, а в пелагических осадках, отлагавшихся с малой скоростью, преобладает биогенный $P_{\text{мин}}$. По мере диагенеза и разложения ОВ былой $P_{\text{орг}}$ покидает осадок и отчасти возвращается в наддонную воду, а отчасти фиксируется на железном, кальциевом или титановом барьерах в виде минерального фосфора $P_{\text{мин}}$. Но в

Для цитирования: Юдович Я. Э., Кетрис М. П., Рыбина Н. В. Фосфор в карбонатных породах // Вестник геонаук. 2020. 3(303). С. 14—21. DOI: 10.19110/geov.2020.3.2.

For citation: Yudovich Ya. E., Ketris M. P., Rybina N. V. Phosphorus in carbonate rocks. Vestnik of Geosciences, 2020, 3(303), pp. 14—21. DOI: 10.19110/geov.2020.3.2.

Рис. 1. Негативная корреляция фосфор-железного модуля ФЖМ с магнием в существенно карбонатных осадках Галапагосской рифтовой зоны. Построено по данным А. А. Мигдисова и др., 1983 г. [25]

Fig. 1. Negative correlation of the phosphorus-iron module FGM with magnesium in significantly carbonate sediments of the Galapagos rift zone. Composed according to A. A. Migdisov et al., 1983 [25]

целом вынос фосфора в процессе литификации осадка ведет к тому, что осадочные породы оказываются беднее фосфором, чем породившие их осадки.

Наиболее богаты фосфором терригенные морские и океанские осадки, особенно самые глинистые. Осадки кремнистые в целом беднее терригенных, а наиболее бедны фосфором чистые карбонатные осадки [20].

Самой характерной для целого ряда осадков является негативная корреляция фосфор-железного модуля ФЖМ с магнием, не имеющая ясного истолкования. Другие корреляции (например, позитивная связь фосфора с щелочами или с титаном при одновременном антагонизме фосфора с кремнием) вполне понятны — они объясняются тяготением фосфора к глинистому компоненту осадков [20].

Е. С. Севастьянова и В. Н. Свальнов изучили распределение фосфора в глубоководных осадках восточной части Индийского океана. Карбонатные осадки оказались наиболее бедны фосфором: фораминиферовые — 0.25 (0.017–0.033) % Р и кокколитовые — 0.046 (0.034–0.058) % Р [13, с. 1045].

Черное море особо привлекало исследователей геохимии фосфора — как возможная актуалистическая модель формирования фосфоритов. По старым данным Н. М. Страхова (1947 г.), среднее содержание Р (пересчитанное Э. А. Остроумовым и И. И. Волковым на P_2O_5) в осадках Черного моря составляет (%): мидиевые илы — 0.23, фазеолиновые илы — 0.23, глубоководные серые глины — 0.25, глубоководные глинистые пески — 0.23, переходный ил — 0.23, известковый ил — 0.16. Итак, только в известковых осадках содержание фосфора явственно пониженное, в прочих осадках оно примерно одинаково. В дальнейшем (1957 г.) Э. А. Остроумов и И. И. Волков изучили распределение P_2O_5 по вертикали черноморских осадков на 12 станциях [9].

Согласно Г. Н. Батурину [3, 4], в некоторых шельфовых фациях современного океана происходит образование фосфоритов. Этот процесс протекает в 4 этапа: 1) поставка фосфора на шельф апвеллингом; 2) осаж-

дение фосфора на дно в составе биогенного детрита; 3) диагенетическое перераспределение рассеянного фосфора в осадках; 4) вторичное обогащение за счет перемива фосфатоносных осадков. Помимо шельфовой, вторая локализация фосфоритов в современном океане — это метасоматическая фосфатизация карбонатных пород подводных гор открытого океана. Причины такой фосфатизации остаются неясными, но И. О. Мурдмаа отдает предпочтение глубинному апвеллингу [8, с. 277–278].

Корреляции фосфора изучались нами в группе существенно карбонатных пелагических и терригенно-карбонатных морских осадков. Эта группа включает осадки Галапагосской рифтовой зоны и окраинных морей востока Азии, в том числе Японского моря. В галапагосских осадках [25], содержащих 0.11 % P_2O_5 ($n = 12$), отмечается негативная корреляция магния с фосфор-железным модулем ФЖМ (рис. 1). Такая же зависимость наблюдается по средним данным в карбонат-содержащих осадках субтропической и тропической зон ($CaO = 18.59$ %) окраинных морей востока Азии, содержащих 0.14 % P_2O_5 ($n = 5$ и $N = 31$) [2, 6]. Эта корреляция подтверждается антагонизмом фосфора и кремния, показывающим, что носителем фосфора является здесь карбонатное вещество.

Карбонатные породы

Наиболее важной работой по кларковой геохимии фосфора в карбонатных породах надо считать статью А. Б. Роннова и Г. А. Корзиной [11]. На основе анализа 289 средних проб карбонатных пород, составленных из 10339 образцов, они нашли, что содержание P_2O_5 в них составляет от 0.025 (аридные, пелагические) до 0.129 % (гумидные, прибрежно-морские). Фосфор считают биогенным, поскольку в распределении по стратиграфической шкале фосфор, рассеянный в карбонатных породах, следует за органическим углеродом [11, с. 683].

Среднемедианные значения для совокупности всех карбонатов, полученные нами на основании 209 выборок (рис. 2), составляют для P_2O_5 , ФТМ, ФКМ, ФЖМ и ФОЖМ соответственно (0.050 ± 0.008) % (или 0.022 ± 0.003 для элементарного Р), 0.438 ± 0.057 , 0.0014 ± 0.0003 , 0.067 ± 0.008 и 0.034 ± 0.004 . Таковы наши оценки кларков для карбонатных пород, которые оказались вдвое более низкими по сравнению с кларками предшественников. Естественно, что вследствие максимального содержания СаО фосфор-кальциевый модуль ФКМ — самый низкий среди осадочных пород, а фосфор-титановый ФТМ — очень высокий вследствие убогой титанности большинства карбонатов.

В общем, большинство карбонатных пород бедно фосфором; в частности, кларк фосфора в карбонатах втрое ниже, чем в пелитах (P_2O_5 — 0.05 против 0.14 %). Это значит, что, несмотря на экспериментально доказанную способность свежесоздаваемых карбонатов к сорбции фосфата, этот процесс на кларковом уровне лимитировался малым количеством доступного фосфата в наддонных или поровых водах.

В области **нижекларковых** содержаний фосфора заслуживают внимания среднеордовикские карбонаты о-ва Вайгач. Здесь в общей совокупности ($n = 80$, $P_2O_5 = 0.02$ %) глинистых карбонатных пород [21, с. 161]

Карбонатные породы / Carbonate rocks

Рис. 2. Частотное распределение показателей фосфористости по 209 выборкам карбонатных пород

Fig. 2. Frequency distribution of phosphoricity indicators for 209 samples of carbonate rocks

наблюдается позитивная корреляция фосфора с алюминием (рис. 3, а), а в частной выборке существенно известковых пород ($n = 54$, $P_2O_5 = 0.03$ %) — негативная корреляция с карбонатностью (рис. 3, б). Обе связи означают одно и то же: прирост фосфатности по мере увеличения глинистости карбонатных пород. Эта же закономерность выражается в частной выборке глинистых доломитовых известняков ($n = 21$, $P_2O_5 = 0.03$ %), где фосфор коррелирует с титаном.

В общей совокупности ($n = 60$, $P_2O_5 = 0.02$ %) верхнеордовикских карбонатов на о-ве Вайгач [21, с. 164] наблюдается позитивная корреляция фосфора с щелочами, а в частной выборке глинистых доломитовых известняков ($n = 14$, $P_2O_5 = 0.02$ %) — позитивная корреляция фосфор-железного модуля ФЖМ с модулем нормированной щелочности НКМ. Обе корреляции, по видимому, отражают прирост фосфора по мере роста терригенной примеси в чистых карбонатах. Это под-

тверждается и значимой (хотя и сильно размытой) связью фосфора с титаном в частной выборке существенно известковых пород ($n = 50$, $P_2O_5 = 0.02$ %).

В числе других выборок со значимыми корреляциями нижекларкового фосфора — силурийские карбонаты Кожимской площади на Приполярном Урале [21, с. 166], нижнесилурийские, лудловские и верхнедевонские — на том же о-ве Вайгач [21, с. 169, 170, 206]. В этих выборках проявляются позитивные корреляции фосфора с некарбонатными компонентами пород — с алюминием или титаном, иногда и с натрием.

В области **околокларковых** содержаний фосфора заслуживают внимания рифейские карбонатные породы Башкирского мегантиклинория [1, с. 106–112]. В общей совокупности глинистых известняков и доломитов ($n = 37$, $P_2O_5 = 0.05$ %) наблюдается сильно размытая негативная корреляция фосфора с CaO , т. е. накопление фосфора по мере убывания карбонатности пород (или,

Рис. 3. Корреляции фосфора в среднеордовикских глинистых карбонатах о-ва Вайгач: с алюминием в общей совокупности (а), с карбонатностью в существенно известковых породах (б). Построено по данным М. Б. Птицына и др., 1983 г. [21, с. 161]

Fig. 3. Correlations of phosphorus in the middle Ordovician clay carbonates of the Vaigach Island: with aluminum in the general population (a), with carbonate in substantially calcareous rocks (b). Composed according to M. B. Ptitsyn et al., 1983, [21, p. 161]

что то же самое, прирастания глинистости). В частной выборке глинистых доломитов ($n = 7$, $P_2O_5 = 0.06\%$) отмечается позитивная корреляция фосфор-железного модуля ФЖМ с СаО, означающая прирост гидроксидно-сорбированного фосфора по мере нарастания карбонатности (или убывания глинистости).

В совокупности средних составов ($m = 11$, $n_m = 1305$, $P_2O_5 = 0.04\%$) нижнерифейских магнезитонесных доломитов Южного Урала [15, с. 104–105] фосфор позитивно коррелирует с окисным железом (рис. 4) и негативно, хотя и слабо, — с магнием¹. Видимо, присутствие в доломитах примеси магнезита (показатель MgO/CaO нередко превосходит доломитовую норму 0.72) не способствует накоплению гидроксидного носителя фосфора.

Рис. 4. Позитивная корреляция фосфора с окисным железом в нижнерифейских магнезитонесных доломитах Южного Урала. Средние данные. Построено по данным Л. П. Урасиной и др., 1993 г. [15, с. 104–105]

Fig. 4. Positive correlation of phosphorus with iron oxide in the lower Riphean magnesite-bearing dolomites of the South Ural's. Average data. Composed according to L. P. Urasina et al., 1993 [15, p. 104–105]

¹При построении графиков были исключены два средних состава с содержанием $Fe_2O_3 > 1\%$.

Из числа других выборок со значимыми корреляциями околоскаркового фосфора [20, с. 221–325] назовем примеры в нашем регионе Приполярного Урала: ордовикские карбонаты на Ичет-Ляге, притоке Илыча, и девонские карбонаты на Кожимской площади. В них можно видеть примерно такие же эмпирические закономерности, что и отмеченные выше.

В области **вышекларковых** содержаний фосфора заслуживает внимания малая совокупность ($n = 5$, $P_2O_5 = 0.59\%$) богатых фосфором среднеордовикских доломитисто-известковых мергелей Печорского Урала, содержащих бертьериновые («шамозитовые») оолиты [22, с. 29]. Здесь фосфор показывает сильную негативную корреляцию с магнием (рис. 5) и более слабую позитивную корреляцию с окисным железом. Последнее вполне ожидаемо, так как очевидно, что носителем фосфора здесь являются именно железистые оолиты. Поскольку бертьериновые оолиты — это продукт размыва гумидной коры выветривания на близлежащей суши [22], то приходится заключить, что сорбции фосфора на выне-

Рис. 5. Негативная корреляция фосфора с магнием в содержащих бертьериновые оолиты среднеордовикских мергелях на р. Илыч. Наши данные, 1981 г. [22, с. 29]

Fig. 5. The negative correlation of phosphorus with magnesium in the berthierine-bearing oolites in the middle Ordovician marls on the Ilych river. Our data, 1981 [22, p. 29]

сенных при размыве этой коры гидроксидах железа не благоприятствовал небольшой прирост магнезиальности известняков (среднее содержание MgO составляет всего лишь 1.82 %).

В числе других выборок со значимыми корреляциями вышекларкового фосфора или фосфорных модулей можно назвать [20, с. 221–325]: глинистые карбонаты и мергели нижнекембрийской орогенной молассы (меркушевская свита) на Ханкайском массиве Приморья; слабуглинистые и глинистые известняки и доломиты, а также мергели трех свит быстринской серии верхнего рифея на Тимане; фанерозойские карбонаты Юж. Верхоянья; бокситоносные карбонатные толщи на Ср. Тимане; фаменские марганценовые кремнистые карбонаты Пай-Хоя; потенциально алмазонасные пермские мергели Ю.3. Притиманья. В этих примерах наблюдаемые корреляции обычно требуют допускать как минимум два носителя фосфора: глинистый и гидроксидный, причем второй может быть (как на Пай-Хое) и гидротермальным.

Метаморфические карбонаты

Среднемедианные значения фосфористости для совокупности древних метакарбонатных пород были получены на основании 66 выборок, охватывающих более 300 анализов, и для P_2O_5 , ФТМ, ФКМ, ФЖМ и ФОЖМ соответственно (0.065 ± 0.017) (или 0.029 ± 0.008 % для элементарного Р), (0.435 ± 0.122), (0.002 ± 0.001), (0.099 ± 0.026) и (0.036 ± 0.008) %.

Среди метакарбонатов с **околокларковыми** содержаниями фосфора назовем древние кальцитовые мраморы с диопсидом, плагиоклазом, тремолитом и флогопитом, описанные на УКЩ по р. Тетерев [10], где в общей совокупности при нормальной фосфатности ($P_2O_5 = 0.06$ %, $n = 14$) устанавливается негативная связь фосфора с карбонатностью (рис. 6, а) и, соответственно, позитивная с большинством остальных некарбонатных компонентов, в частности со щелочами (рис. 6, б). Найденные корреляции означают одно и то же — носителем фосфора является силикатное (а не карбонатное) вещество этих мраморов.

Из числа выборок метакарбонатов с **вышекларковыми** содержаниями фосфора отметим песчанистые метакарбонаты раннепротерозойских свит соаварви и хирвинаволоков в Сев. Карелии [10]. Здесь при заметной фосфатности ($P_2O_5 = 0.10$ %, $n = 15$) выявляется корреляция фосфор-кальциевого модуля ФКМ (то есть фактически — апатитового фосфора) с щелочами.

Обсуждение данных

Поскольку главным источником кларкового фосфора карбонатных пород был биогенный фосфор $P_{био}$ остаточного органического вещества, то причиной дефицита растворенного фосфата при карбонатной седиментации был дефицит ОВ в карбонатном осадке, ибо большая часть исходного ОВ карбонатных фоссилий разлагалась, еще не достигая дна бассейна. В итоге чистые карбонатные осадки оказывались почти стерильными по фосфору. Лишь в аноксических обстановках, в которых формировались карбонатные осадки с повышенным содержанием $C_{орг}$ (будущие черные сланцы) фосфор мог концентриро-

Рис. 6. Корреляции фосфора в мраморах УКЩ: с карбонатностью (а) и щелочами (б). Построено по данным Н. И. Половко и др., 1975 г. [10, с. 38–39]

Fig. 6. Correlation of phosphorus in the marbles of the Ukraine Shield: with carbonate content (a) and alkalis (b). Composed according to N. I. Polovko et al., 1975 [10, p. 38–39]

ваться в вышекларковых количествах — даже в чистых карбонатных породах.

Однако в большинстве случаев повышение содержания фосфора наблюдается не в чистых, а в смешанных карбонатно-силикатных породах, в частности в мергелях. Эта закономерность была отмечена еще в сводке Ф. Кларка 1924 г. [24]. В среднем составе чистых известняков ($n = 345$), содержащих 5.10 % SiO_2 и 0.81 % Al_2O_3 , им было найдено 0.04 % P_2O_5 , а в более глинистых «строительных известняках» ($n = 498$), содержащих 14.09 % SiO_2 и 1.75 % Al_2O_3 — на порядок больше, 0.42 % P_2O_5 . Подтверждая эти данные, ученики Я. В. Самойлова² — В. А. Зильберминц и В. П. Маслов в 1928 г. нашли для чистых известняков карбона Донбасса ($n = 543$) с выходом нерастворимого остатка 4.10 % (в среднем 0.05 %) P_2O_5 , а для 32 проб известняков более глинистых, с выходом н.о. 17.2 % — вчетверо больше, 0.22 % P_2O_5 [7, с. 110–112].

Исследование корреляций фосфора часто выявляет позитивную корреляцию P_2O_5 с Al_2O_3 и TiO_2 , а нега-

²Для того, чтобы устроиться к Вернадскому в Московский университет, Якову Фишелевичу Шмюлю пришлось креститься, и Вернадский стал его крестным отцом. Так в 1895 г. у Вернадского появился сотрудник, известный нам как Яков Владимирович Самойлов.

тивную — с СаО и особенно с MgO. Это указывает на концентрацию фосфора в некарбонатных компонентах пород — обычно глинистых, реже алевритовых, при разбавляющей роли карбонатной матрицы. Лишь в условиях лавинной седиментации (как в орогенных молассах) ОВ карбонатных осадков могло предохраняться глинистыми покрывками от быстрого окисления, что обеспечивало лучшую сохранность $P_{\text{био}}$ в карбонатном осадке.

Таким образом, наше исследование позволяет дополнить вывод А. Б. Ронова [11]: главными носителями кларкового фосфора в карбонатных породах является не только остаточное ОВ, но, по-видимому, также и силикатно-сорбированный фосфор в глинистом веществе. Реже можно допускать участие и гидроксидно-сорбированного фосфора, хотя доля такого фосфора обычно также позитивно коррелируется с количеством силикатной примеси в карбонатной породе. Иногда, впрочем, наблюдалась и обратная картина — позитивная корреляция модуля ФЖМ с карбонатностью.

Накопление фосфора в карбонатных породах может быть обусловлено сорбцией фосфата на веществе карбонатных осадков. Этот процесс экспериментально изучался А. В. Савенко [12]. Она осаждала фосфат, растворенный в искусственной морской воде (начальные концентрации фосфата составляли 3, 6 и 9 мкмоль/л) на получаемой путем добавок бикарбоната натрия взвеси CaCO_3 . Эти эксперименты моделировали процесс захвата фосфата из поровых вод в диагенезе карбонатного осадка. В согласии с ранее имевшимися данными выяснилось, что свежесаженный карбонат захватывает фосфат тем сильнее, чем выше исходная концентрация фосфата и чем ниже карбонатная щелочность. Например, при исходной концентрации фосфата 3.02 мкмоль/л и при щелочности 9.0 мг-экв/л осадок CaCO_3 содержал всего 0.057 % Р, а при соответствующих цифрах 9.01 мкмоль/л и 6.0 мг-экв/л — на порядок больше, 0.71 % Р. Поэтому проведенные эксперименты позволили заключить [12, с. 743]:

«Концентрация фосфора в диагенетическом CaCO_3 может достигать 0.5–0.7 мас. %, и процессы соосаждения фосфора с CaCO_3 , по-видимому, являются важным фактором, контролирующим концентрацию фосфора в поровых растворах осадков морей и океанов, испытывавших интенсивный диагенез».

Рассеянный фосфор, захваченный карбонатным веществом, в диагенезе может сконцентрироваться в виде фосфатных конкреций или иных конкрецеподобных обособлений — как в существенно карбонатных породах, так и в существенно терригенных. К этому надо добавить давно известную существенную разницу между способностью к прочной сорбции фосфата между кальцитом и доломитом. Дело в том, что сорбированный карбонатом фосфат со временем превращается во франколит с общей формулой $\text{Ca}_5[\text{PO}_4]_3[\text{CO}_3]$ (F, Cl, OH), растворимость которого несколько ниже растворимости чистого CaCO_3 , что и обуславливает сохранение сорбированного фосфата в карбонатном осадке (а затем в литифицированной карбонатной породе). Однако присутствие в среде мелких ионов Mg^{2+} аморфизует кристаллическую структуру карбоната кальция, что провоцирует десорбцию, поскольку сильно повышает растворимость магнезийсодержащего кальциевого фосфата [18, с. 198].

Существует также экспериментально доказанная разница в сорбционном поведении полиморфов карбоната кальция — кальцита и арагонита [18, с. 185]. Особенности этих процессов таковы, что в закрытой системе (ограниченный ресурс фосфата) в первую очередь будет фосфатизироваться арагонитовый материал (и фосфат получится стронциеносным), а в открытой (свободный обмен с наддонной водой) более важным осадителем фосфора постепенно станет кальцит (если, конечно, в осадке присутствуют оба карбоната). Поэтому, как отмечают В. З. Блисковский и Д. А. Минеев [5], «из фосфоритов наиболее богаты стронцием органогенные образования», т. е. ракушечные фосфориты.

Экспериментальные данные находятся в согласии с натурными наблюдениями. В частности, как подчеркнул И. И. Волков (1973 г.), содержание Р в кокколито-вых черноморских илах (0.08 %) явно аномально высоко, тогда как содержание фосфата в поровых водах аномально низко. При этом экспериментами К. Гленна и М. Артура (1985 г.) была установлена тесная корреляция между скоростями накопления CaCO_3 и минерального фосфора $P_{\text{мин}}$. В совокупности обе закономерности доказывают сорбцию фосфата на карбонатных остатках нанопланктона [18, с. 184].

Метакарбонаты оказались несколько богаче фосфором, чем неметаморфизованные карбонаты. Причину, по-видимому, надо искать не в метаморфизме, поскольку практически все мраморы и кальцифиры — образования докембрийские, даже архейские. Вполне возможно, что первичные карбонатные осадки этого возраста формировались в бассейнах, воды которых были богаче фосфором, нежели в фанерозое.

Заключение

Рассмотренные материалы позволяют сделать несколько выводов.

1. Среднемедианные значения для совокупности карбонатных пород, полученные на основании 209 выборок, составляют для P_2O_5 , ФТМ, ФКМ, ФЖМ и ФОЖМ соответственно $(0.050 \pm 0.008) \%$ (или 0.022 ± 0.003 для элементарного Р), 0.438 ± 0.057 , 0.0014 ± 0.0003 , 0.067 ± 0.008 и 0.034 ± 0.004 . Эти цифры можно считать нашими оценками кларков для карбонатных пород, которые оказались вдвое более низкими по сравнению с кларками предшественников. Естественно, что вследствие максимального содержания СаО фосфор-кальциевый модуль ФКМ — самый низкий среди осадочных пород, а фосфор-титановый ФТМ — очень высокий вследствие убогой титанистости большинства карбонатов.

2. В общем, большинство карбонатных пород бедно фосфором. Это значит, что, несмотря на экспериментально доказанную способность свежесаженных карбонатов к сорбции фосфата, этот процесс на кларковом уровне лимитировался малым количеством доступного фосфата в наддонных или поровых водах.

3. Поскольку, как было показано в основополагающей работе А. Б. Ронова и Г. А. Корзиной [11], главным источником кларкового фосфора карбонатных пород был биогенный фосфор $P_{\text{био}}$ остаточного органического вещества, то причиной дефицита растворенного фосфата при карбонатной седиментации был дефицит ОВ в карбонатном осадке. Лишь в анаэробических обста-

новках, в которых формировались карбонатные осадки с повышенным содержанием $C_{орг}$ (будущие черные сланцы), фосфор мог концентрироваться в вышекларковых количествах — даже в чистых карбонатных породах.

4. Однако в большинстве случаев повышение содержания фосфора наблюдается не в чистых, а в смешанных карбонатно-силикатных породах, что было отмечено еще Ф. Кларком в 1924 г. и В. А. Зильберминцем и В. П. Масловым в 1928 г.

5. Исследование корреляций фосфора часто выявляет позитивную корреляцию P_2O_5 с Al_2O_3 и TiO_2 , а негативную — с CaO и особенно с MgO . Это указывает на концентрацию фосфора в некарбонатных компонентах пород — обычно глинистых, реже алевритовых, при разбавляющей роли карбонатной матрицы. Лишь в условиях лавинной седиментации (как в орогенных молассах) ОВ карбонатных осадков могло предохраняться глинистыми покрывками от быстрого окисления, что обеспечивало лучшую сохранность первично-биогенного $P_{био}$ в карбонатном осадке.

6. Таким образом, наше исследование позволяет дополнить вывод А. Б. Ронова: главными носителями кларкового фосфора в карбонатных породах является не только остаточное ОВ, но, по-видимому, также и силикатно-сорбированный фосфор в глинистом веществе. Реже можно допускать участие и гидроксидно-сорбированного фосфора, хотя доля такого фосфора обычно также позитивно коррелируется с количеством силикатной примеси в карбонатной породе. Иногда, впрочем, наблюдалась и обратная картина — позитивная корреляция модуля ФЖМ с карбонатностью.

7. Метакарбонаты несколько богаче фосфором неметаморфизованных карбонатов — возможно, вследствие повышенного содержания фосфора в морях докембрия.

Литература

1. Анфимов Л. В. Литогенез в рифейских осадочных толщах Башкирского мегантиклинория (Южный Урал). Екатеринбург: УрО РАН, 1997. 289 с.
2. Астахов А. С. Литохимия осадков материковой окраины востока Азии. Владивосток: Дальнаука, 2001. 240 с.
3. Батурин Г. Н. Фосфатонакопление в океане. М.: Наука, 2004. 464 с.
4. Батурин Г. Н. Фосфориты на дне океанов. М.: Наука, 1978. 232 с.
5. Блисковский В. З., Минеев Д. А. Камни плодородия. М.: Недра, 1986. 213 с.
6. Волохин Ю. Г. Мезозойское и кайнозойское кремненакопление в окраинных бассейнах востока Азии. Владивосток: Дальнаука, 2013. 434 с.
7. Зильберминц В. А., Маслов В. П. К литологии каменноугольных известняков Донецкого бассейна. М.: Гос. науч.-техн. изд-во Упр. ВСНХ, 1928. 215 с. (Тр. Института прикладной минералогии и металлургии. Вып. 35).
8. Мурдмаа И. О. Фации океанов. М.: Наука, 1987. 303 с.
9. Остроумов Э. А., Волков И. И. К вопросу о взаимосвязи фосфора, ванадия и органического вещества в отложениях Черного моря // Геохимия. 1957. № 6. С. 518–528.
10. Половко Н. И., Сироштан Р. И., Бондарева Н. М. и др. Карбонатные породы Украинского щита. Киев: Наукова думка, 1975. 152 с.

11. Ронов А. Б., Корзина Г. А. Фосфор в осадочных породах // Геохимия. 1960. № 8. С. 667–687.

12. Савенко А. В. Экспериментальное моделирование осаждения фосфора с карбонатом кальция при диагенезе морских осадков // Геохимия. 1998. № 7. С. 741–743.

13. Севастьянова Е. С., Свальнов В. Н. Содержание фосфора в глубоководных осадках восточной части Индийского океана // Океанология. 1978. Т. XVIII. Вып. 6. С. 1042–1048.

14. Систематика и классификация осадочных пород и их аналогов / В. Н. Шванов, В. Т. Фролов, Э. И. Сергеева и др. СПб.: Недра, 1998. 352 с.

15. Урасина Л. П., Другалева Т. А., Смолин П. П. Главнейшие магнетитовые месторождения. М.: Наука, 1993. 157 с.

16. Юдович Я. Э., Кетрис М. П. Геохимия марганца. Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2014. 540 с.

17. Юдович Я. Э., Кетрис М. П. Как называть карбонат-содержащую породу? (Из опыта практической работы) // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН. 2016. № 3 (255). С. 33–36.

18. Юдович Я. Э., Кетрис М. П. Элементы-примеси в черных сланцах. Екатеринбург: Наука, 1994. 304 с.

19. Юдович Я. Э., Кетрис М. П., Рыбина Н. В. Геохимия титана. Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2018. 436 с.

20. Юдович Я. Э., Кетрис М., Рыбина Н. В. Геохимия фосфора. Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2020. 512 с.

21. Юдович Я. Э., Кетрис М. П., Терешко В. В., Рыбина Н. В. Очерки литохимии Тимано-Уральского региона. Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2016. 236 с.

22. Юдович Я. Э., Юдин В. В., Шулепова А. Н., Хорошилова Л. А. Новые данные об оолитовых железных рудах в среднем ордовике Северного Урала // Литология и условия образования докембрийских и палеозойских отложений Урала. Свердловск: УФАН СССР, 1981. С. 26–34.

23. Chambers J. M., Cleveland W. S., Kleiner B., Tukey P. A. Comparing Data Distributions // Graphical Methods for Data Analysis, 62. Belmont, California: Wadsworth International Group; 1983.

24. Clarke F. W. Data of Geochemistry. 5 ed. Washington, 1924. 518 pp. (U.S. Geol. Surv. Bull. 570).

25. Migdisov A. A., Gradusov V. P., Bredanova N. V. et al. Major and minor elements in hydrothermal and pelagic sediments of the Galapagos Mounds area, leg 70, Deep Sea Drilling Project // Init. Rep. DSDP. 1983. Vol. LXX. P. 277–295.

References

1. Anfimov L. V. *Litogenez v rifejskih osadochnyh tolshchah Bashkirkogo megantiklinoriya (Yuzhnyy Ural)* (Lithogenesis in the Riphean Sedimentary Strata of the Bashkir Meganticlinorium (Southern Urals)). Ekaterinburg: UB RAS, 1997, 289 p.
2. Astahov A. S. *Litohimiya osadkov materikovo okrainy vostoka Azii* (Lithochemistry of the Sediments in the Continental Margin of the East Asia). Vladivostok: Dal'nauka, 2001, 240 p.
3. Baturin G. N. *Fosfatonakoplenie v okeane* (Phosphates Accumulation in the Ocean). Moscow: Nauka, 2004, 464 p.
4. Baturin G. N. *Fosfority na dne okeanov* (Phosphorites on the Oceans Bottom). Moscow: Nauka, 1978, 232 p.
5. Bliskovskij V. Z., Mineev D. A. *Kamni plodorodiya* (Stones of Fertility). Moscow: Nedra, 1986, 213 p.
6. Volohin Yu. G. *Mezozojское i kajnozojское kremnenakoplenie v okrainnyh bassejnah vostoka Azii* (Mesozoic and Cenozoic Silica Accumulation in the Marginal Basins of the East Asia). Vladivostok: Dal'nauka, 2013, 434 p.

7. Zil'bermine V. A., Maslov V. P. *K litologii kamennougol'nykh izvestnyakov Doneckogo bassejna* (On the Lithology of Carboniferous Limestones of the Donetsk Basin). M.: Gos. nauch.-tekhn. izd-vo Upr. VSNH, 1928, 215 p. (Tr. In-ta prikladnoj mineralogii i metallurgii. V. 35).
8. Murdmaa I. O. *Facii okeanov* (Facies of the Oceans). Moscow: Nauka, 1987, 303 p.
9. Ostroumov E. A., Volkov I. I. *K voprosu o vzaimosvyazi fosfora, vanadiya i organicheskogo veshchestva v otlozheniyah Chernogo Morya* (On the relationship of phosphorus, vanadium and organic matter in the black Sea sediments). *Geohimiya*, 1957, No. 6, pp. 518–528.
10. Polovko N. I., Sirostian R. I., Bondareva N. M. et al. *Karbonatnye porody Ukrainskogo shchita* (Carbonate rocks of the Ukrainian shield). Kiev: Naukova dumka, 1975, 152 p.
11. Ronov A.B., Korzina G. A. *Fosfor v osadochnykh porodah* (Phosphorus in sedimentary rocks). *Geohimiya*, 1960, No. 8, pp. 667–687.
12. Savenko A. V. *Ekspperimental'noe modelirovanie soosazhdeniya fosfora s karbonatom kal'ciya pri diagenoze morskikh osadkov* (Experimental modeling of co-deposition of phosphorus with calcium carbonate during diagenesis of marine sediments). *Geohimiya*, 1998, No. 7, pp. 741–743.
13. Sevast'yanova E. S., Sval'nov V. N. *Soderzhanie fosfora v glubokovodnykh osadkakh vostochnoj chasti Indijskogo okeana* (Phosphorus content in deep-sea sediments of the Eastern Indian ocean). *Okeanologiya*, 1978, V. XVIII, No. 6, pp. 1042–1048.
14. *Sistematika i klassifikatsiya osadochnykh porod i ih analogov* / V. N. Shvanov, V. T. Frolov, E. I. Sergeeva et al. (Systematics and Classification of Sedimentary Rocks and their Analogues / V. N. Shvanov, V. T. Frolov, E. I. Sergeeva et al.). St. Petersburg: Nedra, 1998, 352 p.
15. Urasina L. P., Drugaleva T. A., Smolin P. P. *Glavnejshie magnazitovye mestorozhdeniya* (Major magnesite deposits). Moscow: Nauka, 1993, 157 p.
16. Yudovich Ya. E., Ketris M. P. *Geohimiya marganca* (Geochemistry of Manganese). Syktyvkar: IG Komi SC UB RAS, 2014, 540 p.
17. Yudovich Ya. E., Ketris M. P. *Kak nazyvat' karbonatsoderzhashchuyu porodu? (Iz opyta prakticheskoy raboty)* (What is the name of a carbonate-containing rock?). *Vestnik of Institute of Geology Komi SC UB RAS*, 2016, No. 3 (255), pp. 33–36.
18. Yudovich Ya. E., Ketris M. P. *Elementy-primesi v chernykh slancah*. (Trace Elements in Black Shales). Ekaterinburg: UIF Nauka, 1994, 304 p.
19. Yudovich Ya. E., Ketris M. P., Rybina N. V. *Geohimiya titan* (Geochemistry of Titanium). Syktyvkar: IG Komi SC UB RAS, 2018, 436 p.
20. Yudovich Ya. E., Ketris M. P., Rybina N. V. *Geohimiya fosfora* (Geochemistry of Phosphorus). Syktyvkar: IG Komi SC UB RAS, 2020, 512 p.
21. Yudovich Ya. E., Ketris M. P., Tereshko V. V., Rybina N. V. *Ocherki litohimii Timano-Ural'skogo regiona*. (Essays on Lithochemistry of the Timan-Ural Region). Syktyvkar: IG Komi SC UB RAS, 2016, 236 p.
22. Yudovich Ya. E., Yudin V. V., Shulepova A. N., Horoshilova L. A. *Novye dannye ob oolitovykh zheleznykh rudakh v srednem ordovike Severnogo Urala. Litologiya i usloviya obrazovaniya dokembrijskikh i paleozojskikh otlozhenij Urala* (New data on oolitic iron ores in the middle Ordovician of the Northern Urals). Sverdlovsk: UFAN SSSR, 1981, pp. 26–34.
23. Chambers J. M., Cleveland W. S., Kleiner B., Tukey P. A. *Comparing Data Distributions. Graphical Methods for Data Analysis*, 62. Belmont, California: Wadsworth International Group; 1983.
24. Clarke F.W. *Data of Geochemistry*. 5 ed. Washington, 1924, 518 pp. (U.S. Geol. Surv. Bull. 570).
25. Migdisov A.A., Gradusov V.P., Bredanova N.V. et al. *Major and minor elements in hydrothermal and pelagic sediments of the Galapagos Mounds area, leg 70, Deep Sea Drilling Project. Init. Rep. DSDP*, 1983, V. LXX, pp. 277–295.

Поступила в редакцию / Received 27.03.2020