

УДК 550.42

DOI: 10.24930/1681-9004-2021-21-2-139-157

Основные эмпирические закономерности геохимии фосфора в гипергенезе

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

Институт геологии им. академика Н.П. Юшкина ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, 167982, г. Сыктывкар,
ул. Первомайская, 54, e-mail: eyuya@yandex.ru

Поступила в редакцию 24.11.2020 г., принята к печати 04.02.2021 г.

Объект исследований. Исследование посвящено распределению фосфора (в виде процентных содержаний P_2O_5 и P), а также введенных нами четырех фосфорных модулей: фосфор-титанового ФТМ (P_2O_5/TiO_2), фосфор-кальциевого ФКМ (P_2O_5/CaO), фосфор-железного ФЖМ (P_2O_5/Fe_2O_3) и фосфор-общезелезного ФОЖМ ($P_2O_5/(Fe_2O_3 + FeO)$) в основных разновидностях осадочных горных пород: псаммитах, пелитах, карбонатах, силицитах, в породах вулканогенно-осадочных (туффоидах), а также почвах, осадках и специфических образованиях: конкрециях и корках выветривания. **Методы.** На основе огромного банка данных (несколько десятков тысяч силикатных анализов) определены новые кларки фосфора. В качестве оценок кларка использованы средние медианные содержания для всех указанных групп горных пород. Для характеристики состава фосфоритов впервые успешно применены методы литохимии. Для выявления форм нахождения фосфора в породах широко использован корреляционный анализ. Реальными считались только самые надежные коэффициенты линейной корреляции фосфора и фосфорных модулей с породообразующими компонентами – с уровнем значимости не ниже чем 0.01 и 0.05. **Результаты исследования и выводы.** Новые оценки кларков иногда заметно отличаются от оценок предшественников, а для ряда объектов определены впервые. Интерпретация установленных связей позволила выявить следующие основные корреляции и соответствующие им формы нахождения фосфора в осадочных породах и их аналогах (почвах и осадках): позитивная корреляция с CaO – доминирует фосфор в форме акцессорного апатита или франколита; позитивная корреляция с Fe_2O_3 – доминирует фосфор, сорбированный на гидроксидах железа; позитивная корреляция с MgO – доминирует фосфор в составе смектита или хлорита, первоначально сорбированный на глинистом веществе осадков; позитивная корреляция с TiO_2 – доминирует фосфат, сорбированный на лейкоксене. Таким образом, помимо известных ранее кальциевого и гидроксидно-железного, впервые выделен титановый геохимический барьер для фосфора.

Ключевые слова: геохимия фосфора, гипергенез, осадочные породы, кларки, закономерности распределения, корреляционный анализ

Источник финансирования

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-15-50086

Main empirical regularities of the phosphorus geochemistry in the hypergenesis

Yakov E. Yudovich, Marina P. Ketris, Natalya V. Rybina

N.P. Yushkin Institute of Geology FRC Komi SC UB RAS, 54 Pervomaiskaya st., Syktivkar 167982,
Russia, e-mail: eyuya@yandex.ru

Received 24.11.2020, accepted 04.02.2021

Research subject. The study investigates the distribution of phosphorus (as percentages of P_2O_5 and P) and 4 phosphorus modules introduced by the authors – phosphorus-titanium FTM (P_2O_5/TiO_2), phosphorus-calcium FCM (P_2O_5/CaO), phosphorus-iron FIM (P_2O_5/Fe_2O_3) and phosphorus-general-iron FGIM ($P_2O_5/(Fe_2O_3 + FeO)$) – in the main types of sedimentary rocks, such as psammities, pelites, carbonates, silicites, in volcanic-sedimentary rocks (tuffoids), as well as in soils, sediments and such specific rocks as nodules and weathering crusts. **Methods.** On the basis of a large data bank (several tens of thousands of silicate analyses), new clarks of phosphorus were calculated. Clark estimates were based on average median contents for all the above-mentioned rock groups. For the first time, lithochemistry methods were successfully applied to characterize the composition of phosphorites. Correlation analysis was used to identify forms of phosphorus in rocks. On-

Для цитирования: Юдович Я.Э., Кетрис М.П., Рыбина Н.В. (2021) Основные эмпирические закономерности геохимии фосфора в гипергенезе. *Литосфера*, 21(2), 139-157. DOI: 10.24930/1681-9004-2021-21-2-139-157

For citation: Yudovich Ya.E., Ketris M.P., Rybina N.V. (2021) Main empirical regularities of the phosphorus geochemistry in the hypergenesis. *Litosfera*, 21(2), 139-157. DOI: 10.24930/1681-9004-2021-21-2-139-157

© Я.Э. Юдович, М.П. Кетрис, Н.В. Рыбина, 2021

ly the most reliable linear correlation coefficients of phosphorus and phosphorus modules with rock-forming components were considered significant – with a significance level no greater than 0.01 and 0.05. *Results and conclusions.* In some cases, new estimates of clarks differed markedly from the estimates of our predecessors. For a number of objects, clarks were determined for the first time. Interpretation of the revealed relationships allowed us to identify the following main correlations and corresponding forms of phosphorus in sedimentary rocks and their analogues (soils and sediments): positive correlation with CaO – phosphorus in the form of accessory apatite or francolite dominated; positive correlation with Fe₂O₃ – phosphorus sorbed on iron hydroxides dominates; positive correlation with MgO – phosphorus dominated in the composition of smectite or chlorite, initially sorbed on the clay substance of precipitation; positive correlation with TiO₂ – phosphate sorbed on leucoxene, dominates. Thus, in addition to the previously known calcium and iron hydroxide, a titanium geochemical barrier for phosphorus was first identified.

Keywords: *phosphorus geochemistry, hypergenesis, sedimentary rocks, clarks, distribution patterns, correlation analysis*

Funding information

The reported study was funded by RFBR, project No. 20-15-50086

ВВЕДЕНИЕ

После марганца и титана фосфор – последний “малый элемент”, определяемый в полном силикатном анализе горных пород. Однако если в нашей книге по геохимии титана (Юдович и др., 2018a) биосферными процессами концентрации Ti можно было без большой ошибки пренебречь, а в книге по геохимии марганца (Юдович, Кетрис, 2014) роль таких процессов признавалась важной, но все же не самой главной, то ситуация с геохимией фосфора совершенно иная. Наряду с углеродом фосфор является важнейшим биоэлементом, без которого невозможна жизнь на нашей планете. Без фосфора невозможны функционирование механизма наследственности (ДНК, РНК), метаболизма (АДФ, АТФ) и существование клеток (фосфолипиды клеточных мембран). Поэтому биосферный аспект фосфора настолько важен, что без него никакое полноценное изложение геохимии этого малого элемента не имеет смысла.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

При подготовке данной статьи нами применялась уже апробированная методика сбора и обработки данных, подробно изложенная ранее (Юдович и др., 2018a). Статистической обработке подверглись более 2100 сформированных нами выборок, охвативших около 79 тыс. силикатных анализов горных пород.

В сформированных выборках-кластерах вычислялись средние значения (арифметическое и геометрическое) всех компонентов и фосфорных модулей, равно как и их дисперсии. Для характеристики трех важнейших корреляций фосфора (с титаном, железом и кальцием) вычислялись следующие четыре модуля: ФТМ – фосфор-титановый модуль (P₂O₅/TiO₂), ФКМ – фосфор-кальциевый (P₂O₅/CaO), ФЖМ – фосфор-железный (P₂O₅/Fe₂O₃), ФОЖМ – фосфор-общезелезный модуль (P₂O₅/(Fe₂O₃ + FeO)).

Выборочные средние по типам осадочных пород использовались для построения частотных гистограмм (рис. 1), необходимых для расчета кларков, аналогично тому, как это делалось нами ранее (Юдович, Кетрис, 2014; Юдович и др., 2018a).

В данной статье, как и ранее, мы определяли кларк в совокупности анализов как среднее медианное содержание. Поскольку подавляющее большинство таких совокупностей не соответствуют нормальному (гауссовскому) распределению, использование величины σ (среднего квадратичного отклонения) для определения доверительных 95 или 99% интервалов вокруг среднего значения в совокупности становится сомнительным. Поэтому для определения 95%-го “околокларкового интервала” вокруг медианы мы применяем формулу Дж. Чамберса с соавторами (Chambers et al., 1983):

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

где Me – медиана, Q₃ и Q₁ – третий и первый квартили, N – численность выборки (в нашем случае – число выборочных средних).

При интерпретации данных корреляционного анализа P₂O₅ и фосфорных модулей с компонентами силикатного анализа мы, как и ранее, считали геохимически значимыми только величины коэффициентов корреляции не ниже чем с 5%-м уровнем значимости: $r \geq r_{0.05}$. Все значения $r < r_{0.05}$ во внимание не принимались. Для некоторых выявленных таким образом значимых связей фосфора или фосфорных модулей строились корреляционные графики (рис. 2).

НЕКОТОРЫЕ ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Здесь изложена информация, необходимая для всех последующих разделов. Текст составлен на основании крупных обобщений в геохимии и минералогии фосфора, сделанных в разные годы как отечественными учеными (Кзаков, 1939; Бок, 1955; Ферсман, 1959; Блисковский, 1967, 1968,

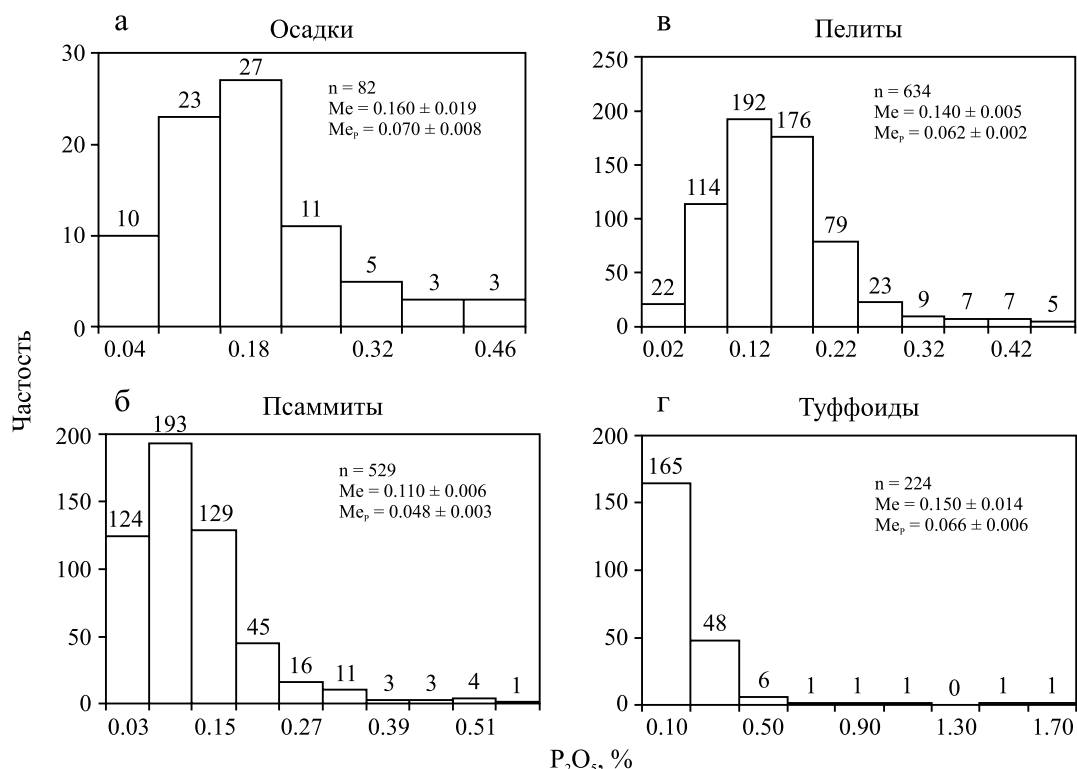


Рис. 1. Примеры частотных диаграмм для совокупностей анализов осадков (а), псаммитов (б), пелитов (в), туффоидов (г).

Построено по данным В.И. Силаева, Я.Э. Юдовича, А.С. Бякова и К.А. Луневой, А.В. Прокопьева и Г.В. Ивенсен.

Fig. 1. Examples of frequency diagrams for analyses: sediments (а), psammities (б), pelites (в), and tuffoids (г).

Constructed according to V.I. Silaev, Ya.E. Yudovich, A.S. Byakov and K.A. Luneva, A.V. Prokopyev and G.V. Ivensen.

1983; Смирнов, 1972; Бродская, 1974; Батурин, 1978, 2004; Дудкин, 1980а, б; Блисковский, Минеев, 1986; Яншин, Жарков, 1986; Иванов, 1994; Соколов, 1996; Савенко, Савенко, 2005), так и рядом зарубежных специалистов (Gulbrandsen, 1966; Альтшулер, 1977; Хесс, 1977; Шелдон, 1982). Используются также материалы, рассмотренные и обобщенные нами ранее; в частности, многое взято из книги, посвященной геохимическим и минералогическим индикаторам литогенеза (Юдович, Кетрис, 2011).

Изложенное позволяет сделать некоторые общие выводы.

1. В течение многих лет внимание исследователей (и, соответственно, масса публикаций) было приковано к изоморфным элементам-примесям фосфоритов – урану, стронцию, редким землям, цинку, кадмию и некоторым другим.

2. Главными геохимическими барьерами в гипергенной геохимии фосфора являются кальцевый, закисно- и окисно-железный, так как фосфаты Са, Fe (II) и Fe (III) плохо растворимы. Очень часто эти барьеры (особенно окисно-железный) выглядят как сорбционные, однако “за скобками” сорб-

ции стоят процессы образования стехиометрических соединений (хемосорбция).

3. На кальцевом геохимическом барьере образуется Са-фосфат апатит, на который среди известных 219 фосфатов приходится 96% всей их массы. Апатит имеет общую структурную формулу $A_{10}(XO_4)_6Z_2$, где А – Са, а также Sr, Ba, Pb, Ra, Na и др.; X – P, а также As, V, Si, S, C и др.; Z – F, OH, Cl. Апатит представлен тремя главными разновидностями: эндогенным высокотемпературным фторапатитом $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$, биогенным (скелетным) низкотемпературным гидроксипатитом $Ca_{10}(PO_4)_6OH_2$ и гипергенным низкотемпературным фтор-карбонатапатитом франколитом $Ca_{10}((PO_4)_{6-x}(CO)_x)(F, OH)_2$, который часто называют просто карбонатапатитом. Давно установлено, что в гипергенезе наименее растворим фторапатит, тогда как франколит растворим тем сильнее, чем больше фосфатная группа в нем замещена карбонатной.

4. Основной минерал фосфоритов – франколит – имеет наиболее сложный состав с широкими пределами изоморфных замещений как в катионной, так и в анионной частях формулы.

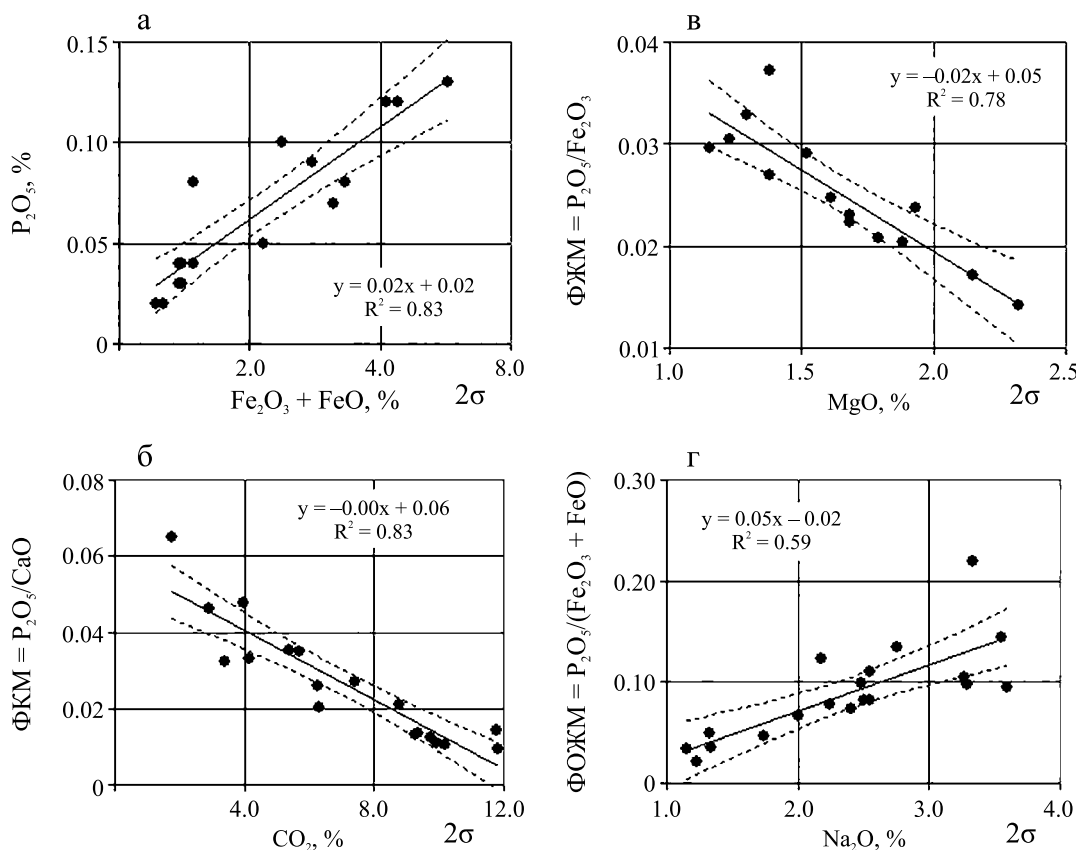


Рис. 2. Примеры корреляционных графиков для тех же совокупностей анализов, что и на рис. 1.

Fig. 2. Examples of correlation graphs for the same sets of analyses as in Fig. 1.

5. В корях выветривания образуются Al- и Са-Al-фосфаты, такие как варисцит, вавеллит и крандаллит. При этом для специфического сернокислотного выветривания фосфатсодержащих сульфидоносных черных сланцев характерен водный сульфатфосфат железа дестинезит (называемый в аморфном виде диадохитом) с общей формулой $\text{Fe}_2(\text{PO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH})5\text{H}_2\text{O}$. Для тонштейнов (вулканогенных каолининовых прослоев в угольных пластах) весьма характерны водные алюмофосфаты с общей формулой $\text{XAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5\text{H}_2\text{O}$, где в позиции X могут находиться элементы Sr (гояцит), Ba (горсейскит), $\text{Ca} \pm \text{U}$ (флоренсит и его аналоги).

6. В условиях гипергенеза равновесие между фосфатом и карбонатом кальция весьма неустойчиво, так что при незначительных колебаниях pH и карбонатной щелочности (Alk) равновесие реакции $3\text{CaCO}_3 + 2(\text{PO}_4)^{3-} \rightleftharpoons \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 3(\text{CO}_3)^{2-}$ может легко смещаться в обе стороны. Поэтому, с одной стороны, для формирования фосфоритов в осадке необходим Са-барьер. В существенно карбонатном осадке он уже есть, а в существенно терригенном возникает в диагенезе путем стягивания Са в конкреции. С другой стороны, избыток каль-

ция в растворе ведет к повышению Alk иловых вод, что вызывает растворение фосфата Са. Эти два обстоятельства и являются причиной огромного значения диагенеза в формировании фосфоритов, что было впервые надежно доказано Г.Н. Батуриным в 1970 г. на примере современных углеродистых диатомовых осадков на шельфе ЮЗ Африки.

Важной разновидностью Са-барьера является метасоматический, когда происходит фосфатизация карбонатного осадка или породы, т. е. карбонатная группа замещается фосфатной: $(\text{CO}_3)^{2-} \leftarrow (\text{PO}_4)^{3-}$. Геологическая важность этого процесса состоит в том, что именно ему, скорее всего, обязано формирование крупнейших месторождений фосфоритов в карбонатных толщах венда-кембрия и верхнего мела-палеогена.

7. На железозакисном геохимическом барьере образуется водный фосфат закисного железа вивианит $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, формирующийся в кислой восстановительной обстановке современных торфяных болот.

8. Железоокисный барьер в осадке существует только под кислородными водами; в аноксических фациях этого барьера нет, поэтому значительная часть первично-биогенного фосфора беспрепят-

ственно возвращается в наддонную воду. Самым очевидным проявлением роли железоокисного барьера является общеизвестный парагенезис фосфоритов и глауконита, детально разобранный в нашей статье (Юдович и др., 2018б).

9. Самым мощным геохимическим барьером для фосфора в условиях гипергенеза является *органический барьер – живое вещество (ЖВ)*. Например, планктон содержит в среднем 0.15% P_2O_5 , рыбы – около 4.00, а кости животных – около 27.00%.

10. От внимания исследователей ускользнул еще один геохимический барьер для фосфора – *титановый*. Однако реальность этого барьера доказывается выявленной нами на огромной аналитической базе корреляцией фосфора (или фосфорных модулей) с титаном, что имеет и экспериментальное объяснение (Котова, Понарядов, 2020).

11. Важнейшей закономерностью гипергенной геохимии фосфора является неравномерное распределение фосфора в океанской воде по вертикали – фактор, впервые подчеркнутый А.В. Казаковым (1939). Это объясняется поглощением растворенного фосфора в поверхностных водах при фотосинтезе (в фотической зоне) и последующей регенерацией – возвращением фосфора в более глубокие воды при отмирании как первичных фотосинтетиков, так и животных – участников пищевых цепей. Поэтому явление *апвеллинга* (подъема более глубоких, обогащенных фосфором холодных вод к поверхности) обеспечивает интенсивное поглощение фосфора при фотосинтезе планктона, что имеет ключевое значение в гипергенной геохимии фосфора.

12. Другой важной закономерностью океанской геохимии фосфора является накопление его в *иловых водах* океанских осадков – тем сильнее, чем больше в них захороняется $C_{орг}$, поэтому нарастающее от глубоководных красных глин к прибрежным восстановленным осадкам.

13. Еще одной закономерностью является накопление фосфора в анаэробных водах некоторых акваторий, например в Черном море. Это явление некоторые авторы даже считали главной причиной формирования фосфоритов (Холодов, Пауль, 1995).

14. Деятельность человека вследствие широкого применения фосфорных удобрений в сельском хозяйстве с последующим поступлением фосфора в речные воды стала весьма ощутимым фактором биосферного цикла фосфора (Блисковский, Минев, 1986).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

БИОСФЕРА

Следуя рубрикации, использованной нами ранее (Юдович, Кетрис, 2014; Юдович и др., 2018а),

в этом разделе собраны материалы по геохимии фосфора в двух биосферных объектах: почвах и осадках.

Почвы

Основным источником информации по геохимии фосфора в современных почвах является монография М.И. Макарова (2009). Как видно из табл. 1, по 52 выборкам современных почв, охвативших 261 анализ, медианные значения (примерно с двухсигмовым отклонением медианы) для P_2O_5 , ФТМ, ФКМ и ФЖМ соответственно равны 0.090 ± 0.017 (или 0.040 ± 0.008 (%)) для элементарного Р), 0.188 ± 0.025 , 0.082 ± 0.018 и 0.030 ± 0.006 .

Хотя главным поставщиком фосфора в почвах, несомненно, является почвенное органическое вещество (гумус), значимых корреляций фосфора или фосфорных модулей с $C_{орг}$ (или грубо заменяющей его величиной п.п.п. – потерь при прокаливании) нами не обнаружено. Следовательно, первичная форма органического фосфора $P_{орг}$ быстро трансформируется в почве и переходит в различные виды фосфора минерального $P_{мин}$.

Чаще всего выявляется корреляция фосфора со щелочами, означающая, скорее всего, связь содержания фосфатов с глинистостью почвы, реже удается зафиксировать связь фосфора с Ti или Mg. Любопытна несколько раз отмеченная позитивная корреляция фосфора с Na. Она может означать, что в почвенном профиле фосфор образует с натрием какое-то соединение, например растворимый дигидрофосфат натрия $NaH_2(PO)_4$. Некоторые корреляции необычны, например *негативная* корреляция фосфора с возможным минеральным носителем фосфора – окисным железом Fe_2O_3 или общим железом $Fe_2O_3 + FeO$. Смысл такого антагонизма плохо понятен.

Ископаемые почвы (палеопочвы) в общем беднее фосфором по сравнению с почвами современными, что может указывать на частичный вынос фосфора при захоронении и дальнейшей литификации древних почв. Однако, по-видимому, корреляции фосфора или фосфорных модулей в палеопочвах сохраняются примерно такими же, как и в почвах современных.

Осадки

Можно отдельно рассматривать осадки аллювиальные (по которым у нас мало данных), озерные и морские (океанские). Известно, что в осадках преобладает биогенный фосфор – $P_{био}$, имеющий две главные формы: фосфор органического вещества ($P_{орг}$) и фосфор скелетных остатков ($P_{мин}$). В относительно мелководных шельфовых и гемипелагических осадках, накапливавшихся с высокой скоростью, в балансе общего фосфора преобладает $P_{орг}$, а

Таблица 1. Содержание фосфора и значения фосфорных модулей для пород биосферы и стратисферы
Table 1. Phosphorus content and values of phosphorus modules for biosphere and sedimentary shell rocks

Породы	n	N	P ₂ O ₅ , %	P, %	ФГМ	ФКМ	ФЖМ	ФОЖМ
Почвы	52	260	0.090 ± 0.017	0.040 ± 0.008	0.188 ± 0.025	0.082 ± 0.018	0.030 ± 0.006	
Палеопочвы	23	83	0.070 ± 0.034	0.031 ± 0.015	0.085 ± 0.057	0.002 ± 0.001	0.011 ± 0.007	0.010 ± 0.004
Осадки	82	643	0.160 ± 0.019	0.070 ± 0.008	0.320 ± 0.042	0.038 ± 0.005	0.038 ± 0.005	0.031 ± 0.003
Псаммиты	529	29583	0.110 ± 0.006	0.048 ± 0.003	0.229 ± 0.011	0.066 ± 0.008	0.055 ± 0.005	0.028 ± 0.001
Пелиты	632	32131	0.140 ± 0.005	0.062 ± 0.002	0.168 ± 0.008	0.116 ± 0.011	0.039 ± 0.003	0.021 ± 0.001
Карбонатные породы	209	6750	0.050 ± 0.008	0.022 ± 0.003	0.438 ± 0.057	0.0014 ± 0.0003	0.067 ± 0.008	0.034 ± 0.004
Силициты	236	5336	0.080 ± 0.006	0.035 ± 0.003	0.267 ± 0.037	0.089 ± 0.017	0.049 ± 0.006	0.021 ± 0.002
Коры выветривания	93	362	0.120 ± 0.021	0.053 ± 0.009	0.094 ± 0.019	0.133 ± 0.034	0.019 ± 0.003	0.015 ± 0.002
Бокситы	22	130	0.155 ± 0.037	0.068 ± 0.016	0.066 ± 0.015	0.534 ± 0.241	0.014 ± 0.004	0.010 ± 0.003
Руды кор выветривания	65	1296	0.132 ± 0.029	0.058 ± 0.0123	0.333 ± 0.229	0.123 ± 0.057	0.008 ± 0.004	0.007 ± 0.003
Туффоиды (все)	224	930	0.150 ± 0.014	0.066 ± 0.006	0.197 ± 0.020	0.052 ± 0.009	0.049 ± 0.005	0.023 ± 0.002
Коры выветривания и руды КВ	205	1860	0.150 ± 0.016	0.066 ± 0.007	0.127 ± 0.052	0.160 ± 0.042	0.018 ± 0.004	0.013 ± 0.003
Конкреции	12	222	0.455 ± 0.516	0.200 ± 0.227				
Редкие литотипы	29	150	0.080 ± 0.019	0.035 ± 0.008				

Примечание. n – число выборок, N – общее число анализов. В графе “конкреции” показаны значения только для группы существенно карбонатных конкреций.

Note. n – number of samples, N – total number of analyses. The “concretions” column shows figures only for substantially carbonate concretions.

в пелагических осадках, отлагавшихся с малой скоростью, – биогенный Р_{мин}.

По мере диагенеза и разложения ОВ былой Р_{орг} покидает осадок и отчасти возвращается в наддонную воду, а отчасти фиксируется на железном, кальциевом или титановом барьерах в виде минерального фосфора Р_{мин}. Однако в 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, а среди них – самые глинистые. Осадки кремнистые в целом беднее терригенных, а наиболее бедны фосфором чистые карбонатные осадки. Согласно Г.Н. Батурину, исключение из этой общей закономерности составляют зоны шельфовых апвеллингов с аномальными содержаниями фосфора в диатомовых илах и с зачаточным формированием желваковых (конкреционных) фосфоритов. Особое место среди осадков занимают обогащенные железом и марганцем аллювиальные, они нередко показывают аномально высокую фосфатность вследствие сорбции фосфора на гидроксидах железа.

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

СТРАТИСФЕРА

Под стратисферой понимают оболочку Земли, сложенную осадочными горными породами¹. В этом подразделе рассмотрено распределение содержания Р₂O₅ и фосфорных модулей как в главных типах осадочных пород (терригенных, карбонатных и кремнистых), так и в более редких, но имеющих важное значение как полезные ископаемые (например, в глиноземистых). Для полноты охвата темы здесь кратко изложены давно опубликованные очерки геохимии фосфора в *углеродистых биолитах* – углях и черных сланцах (Юдович, Кетрис, 1988, 2005, 2006). Кроме того, важным компонентом стратисферы являются вулканогенно-осадочные породы, в генезисе которых эндогенные процессы (образование исходного материала) тесно переплетены с экзогенным механизмом седиментации. Для таких пород используется термин “*туффоиды*” (Юдович, Кетрис, 2000).

¹ Заметим, что в западной геологии термина “стратисфера” нет, его полным смысловым аналогом является англоязычный термин *sedimentary shell*.

Псаммиты: результаты и краткие выводы

Как и ранее (Юдович, Кетрис, 2014; Юдович и др., 2018а, с. 232), под псаммитами понимаются обломочные осадочные породы, как рыхлые (гравийники, пески, алевроиты), так и литифицированные (гравелиты, песчаники, алевролиты). Разнообразие псаммитов определяется разнообразием их минерального состава: как терригенной обломочной части (кварц и полевые шпаты с малой примесью иных минералов), так и в особенности – изменчивостью их аутигенного цемента – глинистого или карбонатного, а иногда даже кремнистого.

Как видно из табл. 1, среднемедианные значения (примерно с двухсигмовым отклонением медианы) для совокупности всех изученных нами псаммитов, полученные на основании 529 выборок, составляют для P_2O_5 , ФТМ, ФКМ и ФЖМ соответственно 0.110 ± 0.006 (или 0.048 ± 0.003 для элементарного Р), 0.229 ± 0.011 , 0.066 ± 0.008 , 0.055 ± 0.005 и 0.028 ± 0.001 . Эти значения можно считать нашими оценками кларков для псаммитов.

В псаммитах с кларковыми или нижекларковыми содержаниями P_2O_5 основным носителем фосфора является глинистое вещество, о чем свидетельствуют по меньшей мере три эмпирических закономерности. Во-первых, алевролиты, как правило, богаче фосфором, чем песчаники; во-вторых, в псаммитах часто проявлены негативные корреляции P_2O_5 с SiO_2 и даже Na_2O , указывающие на то, что обломочные компоненты псаммитов (кварц и плагиоклаз) являются разбавителями концентраций фосфора. В-третьих, помимо обычной корреляции P_2O_5 с TiO_2 , для псаммитов весьма характерна позитивная корреляция P_2O_5 с MgO , указывающая на вхождение фосфора в глинистые минералы (смектит или хлорит), а также нередко проявленная позитивная корреляция фосфора с гидролизатным модулем ГМ.

Однако повышенно-фосфатными иногда оказываются как раз высококремнеземистые кварцевые песчаники с минимальной долей глинистого вещества. Эта парадоксальная эмпирическая закономерность связана с природой таких песчаников, как продукты размыва и переотложения былых кор выветривания, для многих из которых характерно накопление фосфора. Может быть, наиболее ярким проявлением этой закономерности выступает накопление фосфора в базальной толще ордовика Севера Урала (Юдович, 1981, с. 55).

Нередко наблюдаемая позитивная корреляция фосфора с окисным (или даже с общим) железом в псаммитах отражает характерное для гипергенной геохимии фосфора свойство – сорбцию фосфата на гидроксидах железа. Характерные корреляции фосфора (или фосфорных модулей) с железом и титаном не обязательно должны трактоваться в терминах геохимических барьеров (железного или титано-

вого). В псаммитах такая корреляция может создаваться просто вследствие природного шлихования песчаного или алевроитового осадка, когда в тяжелую фракцию идут акцессории – как железо- и титансодержащие (например, ильменит и лейкоксен), так и фосфатсодержащие (апатит). Поэтому создающий корреляцию одновременный прирост содержания в породе Ti, Fe и P может происходить просто по мере нарастания выхода тяжелой фракции.

В псаммитах соотношение фосфора с карбонатной примесью имеет двойственный характер: в одних случаях наблюдается негативная корреляция P_2O_5 с CO_2 , в других, наоборот, корреляция позитивна – более карбонатные псаммиты оказываются и более фосфатными. Можно предположить, что эта эмпирическая закономерность связана с климатом: гумидным – для первых и аридным – для вторых, поскольку для аридных осадков характерно накопление фосфора.

Пелиты: результаты и краткие выводы

Под пелитами понимаются глинистые осадочные породы, как рыхлые (глины), так и литифицированные в катагенезе, называемые аргиллитами и глинистыми сланцами.

Большое вещественное разнообразие пелитов определяется тесной связью преобладающего в них глинистого вещества (сложенного каолинитом, смектитом, гидрослюда и хлоритом) с примесями – обломочными, кремнистыми и карбонатными. Первые создаются алевроитовым компонентом, так что такие породы связаны непрерывным переходом с алевролитами и называются обычно *алевроглинистыми*. Примесь в глинистых породах биогенного кремнезема порождает обширную группу *кремнисто-глинистых* пород, также не имеющих четкой границы с собственно глинистыми. Наконец, карбонатные примеси порождают серию смешанных *карбонатно-глинистых* пород, издавна получивших специальное название “мергели”, хотя на самом деле многие мергели могут быть и карбонатно-псаммитовыми, а не только карбонатно-глинистыми (Юдович, Кетрис, 2016). В общем, к “глинистым” относились такие смешанные породы, которые содержали не больше 65–67% SiO_2 и не менее 15% Al_2O_3 , с непременным преобладанием калия над натрием, т. е. имевшие щелочной модуль ($ИМ = Na_2O/K_2O$) меньше 0.5, а также все “мергели”, в которых сумма карбонатов была меньше 50%. Однако наиболее информативным классификационным показателем, за которым оставалось последнее слово в отнесении терригенной смешанной породы к группе пелитов, был, конечно, гидролизатный модуль ГМ > 0.30 , заставлявший аттестовать породу как *сиаллит*.

Из числа крупных работ по геохимии фосфора в глинистых породах следует назвать исследования

А.Б. Ронова и Г.А. Корзиной (1960) по среднему составу осадочных толщ, и С.Б. Фелицына (2004, с. 375), посвященное древним глинистым сланцам Восточно-Европейской платформы. Так, на основе анализа 544 средних проб глин, составленных из 10 130 образцов, А.Б. Ронов и Г.А. Корзина установили, что содержание P_2O_5 в них составляет от 0.070 (гумидные, континентальные и лагунные) до 0.132% (гумидные, пелагические). Фосфор считают биогенным, поскольку *“стратиграфическое его распределение идет параллельно с $S_{орг}$. Наблюдаемые отклонения (C_r , Cr_l) затрагивают глины гумидного происхождения, где в кислой среде фосфор не мог кристаллизоваться”* (Ронов, Корзина, 1960, с. 685).

Как следует из табл. 1, среднемедианные значения (примерно с двухсигмовым отклонением медианы) для совокупности всех пелитов, полученные на основании 633 выборок, составляют для P_2O_5 , ФТМ, ФКМ, ФЖМ и ФОЖМ соответственно 0.140 ± 0.005 (или 0.062 ± 0.002 для элементарного Р), 0.168 ± 0.008 , 0.116 ± 0.011 , 0.039 ± 0.003 и $0.021 \pm 0.001\%$. *Эти цифры можно считать нашими оценками кларков для пелитов.*

Значительная часть вышекларковых содержаний фосфора в пелитах создается не чистыми, а смешанными глинистыми породами, в частности алевроглинистыми и карбонатно-глинистыми.

В целом корреляции фосфора или фосфорных модулей в глинистых породах оказались гораздо более сложными, чем можно было предполагать. В частности, они различны для древних и молодых пелитов, по-разному зависят от соотношения глинистого и обломочного компонента пелитов, а также от общего уровня содержаний фосфора – около- или вышекларкового. Для докембрийских глинистых сланцев характерны корреляции, указывающие на доминанцию акцессорной апатитовой формы фосфора, тогда как для более молодых стратонов (в частности, мезозойских) характерны корреляции, указывающие на присутствие и *сорбированных* форм фосфора – силикатной или гидроксидной.

Для около- и нижекларковых содержаний фосфора в пелитах характерна бедность или полное отсутствие значимых корреляций фосфора с породообразующими компонентами или с литохимическими модулями. Это можно трактовать как указание на отсутствие доминирующей формы фосфора – соизмеримость вклада его форм: акцессорной апатитовой (или франколитовой), сорбированной силикатной или сорбированной гидроксидной. Напротив, пелитам с вышекларковым фосфором свойственно разнообразие значимых корреляций фосфора и/или фосфорных модулей. Это значит, что накопление фосфора в пелитах происходит при доминации какой-то одной его формы – акцессорной минеральной или сорбированной.

Среди этих связей фосфора часто проявлена позитивная корреляция с Mg, означающая доминацию его сорбированной силикатной формы на компонентах глинистого вещества – смектите или хлорите. Другая распространенная корреляция фосфора – с Fe, означающая доминацию его сорбированной железогидроксидной формы. Что касается карбонатности пелитов, то наблюдались противоположные корреляции с ней фосфора – как негативные, так и позитивные. Таким образом, в одних случаях примесь карбоната разубоживает валовое содержание фосфора, а в других, напротив, способствует его концентрации.

Случаи необычных корреляций фосфора, таких как негативная с Ti, Al или с гидролизатным модулем ГМ и позитивная с Si, означающие антагонизм фосфора с глинистым веществом, могут указывать на доминацию обломочной (акцессорной апатитовой) формы фосфора, а в частных случаях – на возможную примесь в пелитах пирокластики. Другим признаком вулканогенной примеси в пелитах может служить корреляция фосфора с Na. Наблюдавшаяся иногда корреляция фосфора с Mn может объясняться, вероятно, примесью изоморфного марганца в акцессорном апатите.

Карбонатные породы: результаты и краткие выводы

Судя по данным табл. 1, среднемедианные значения (примерно с двухсигмовым отклонением медианы) для совокупности всех карбонатов, полученные на основании 209 выборок, 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 $0.034 \pm 0.004\%$. *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.

В общем, большинство карбонатных пород обеднено фосфором, в частности, кларк фосфора в карбонатах втрое ниже, чем в пелитах (P_2O_5 – 0.050 против 0.140%). Значит, 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.

Поскольку, как известно (Ронов, Корзина, 1960), главным источником кларкового фосфора карбонатных пород был биогенный фосфор $P_{био}$ остаточного органического вещества, то причиной дефицита растворенного фосфата при карбонатной се-

диментации был дефицит ОВ в карбонатном осадке, ибо большая часть исходного ОВ карбонатных фосфилей 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_{org} (будущие черные сланцы), фосфор мог концентрироваться 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 (Юдович и др., 2020). Исследование корреляций фосфора часто выявляет позитивную корреляцию P_2O_5 с Al_2O_3 и TiO_2 , 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 $P_{био}$ в карбонатном осадке.

Таким образом, исследование позволяет дополнить вывод А.Б. Ронова (Ронов, Корзина, 1960): главными носителями кларкового фосфора в карбонатных породах являются не только остаточное ОВ, но, по-видимому, также силикатно-сорбированный фосфор в глинистом веществе. Реже можно допустить участие и гидроксидно-сорбированного фосфора, хотя доля такого фосфора обычно также позитивно коррелирует с количеством силикатной примеси в карбонатной породе. Иногда, впрочем, наблюдалась и обратная картина – позитивная корреляция модуля ФЖМ с карбонатностью.

Силициты: результаты и краткие выводы

Как уже отмечалось (Юдович и др., 2018а, с. 300–301), кремнистые породы (силициты), которые, по В.Т. Фролову, правильнее было бы называть *кремневыми* – группа гетерогенная. Во-первых, силициты докембрия, когда в биосфере еще не было кремневых организмов, – образования хемогенные, тогда как фанерозойские – практически все биогенные. Во-вторых, и среди фанерозойских силицитов такие биогенные породы, как радиоляриты, спонголиты и диатомиты, – образования весьма различные. В-третьих, силициты могут быть разными и в фациальном отношении. Во всяком случае, в Уральском регионе кремнистые породы, как правило, – образования глубоководные. Поэтому они широко распространены в палеобатинальной (“сланцевой”) Лемвинской зоне и совершенно не характерны для палеошельфово́й (“карбонатной”) Елецкой зоны. Наконец, силициты могут быть и гидро-

термальными вулканогенными, типичным примером чего являются всем известные яшмы.

Все это порождает изменчивость химического состава силицитов, в том числе содержания в них фосфора. Может быть, в этом состоит причина отсутствия в литературе надежных оценок средних составов силицитов, ибо нет смысла усреднять составы генетически совершенно различных образований. Заметим, что биогенное накопление фосфора в диатомовых илах было известно еще Г. Бергу в 1929 г. (Берг, 1933, с. 318).

Как видно в табл. 1, среднемедианные значения (примерно с двухсигмовым отклонением медианы) для P_2O_5 , ФТМ, ФКМ, ФЖМ и ФОЖМ соответственно равны 0.080 ± 0.006 (или 0.035 ± 0.003 для элементарного Р), 0.267 ± 0.037 , 0.089 ± 0.017 , 0.049 ± 0.006 и $0.021 \pm 0.002\%$. *Эти цифры можно считать нашими оценками кларков для силицитов, оказавшимися заметно ниже роновских.*

Характерно, что кларк фосфора в силицитах гораздо выше, чем в карбонатах (0.08 против 0.05%), хотя, казалось бы, как карбонатное, так и кремнистое вещество должны быть первоначально стерильны по фосфору. Тем не менее аномалии фосфора встречаются даже в неуглеродистых высококремнистых породах, в которых нет или почти нет таких обычных концентраторов фосфора, как органическое, глинистое или гидроксидное вещество. Это позволяет думать, что *поглотителем фосфора иногда мог являться и сам кремнистый осадок.* Способность гидратированного аморфного кремнезема к поглощению фосфата представляется вполне вероятной (хотя нам не известны экспериментальные данные такого рода)², но для этого требуется повышенная концентрация фосфата в наддонной воде. Такого условия нет в фотической зоне, где содержание растворенного фосфата вследствие фотосинтеза ЖВ может снижаться до аналитического нуля. Однако оно может реализоваться в глубинных водах, на чем и базировалась счастливая идея А.В. Казакова (1939) об апвеллинге (см. первый подраздел). *Поскольку значительная часть силицитов – образования глубоководные, то нередкая обогащенность их фосфором представляется вполне закономерной.*

Как и среди карбонатных пород, повышенные содержания фосфора имеют породы смешанные – чаще всего *глинисто-кремнистые*. В таких породах обычно выявляются антагонизм фосфора с SiO_2 и позитивные корреляции фосфора (или фосфорных модулей) либо с глинистыми компонентами Al_2O_3 и TiO_2 , либо с гидроксидно-железными,

² Известны лишь экспериментальные данные Х. Хардера (Harder, 1978) о сорбции растворенного кремнезема и фосфата на алюможелезистых гидроксидах, что хорошо объясняет формирование фосфатсодержащего глауконита (Юдович и др., 2018б).

либо с теми и другими. Это означает, что носителем фосфора в силицитах и глинистых силицитах является глинистое и гидроксидное вещество. Однако природная картина геохимии фосфора в силицитах далеко не проста, поскольку иногда отмечается и негативная корреляция фосфора с глинистой примесью.

Отмечается накопление фосфора в силицитах, связанных с вулканогенным гидротермальным рудным процессом, например, в колчеданных месторождениях Южного Урала (Масленников, 1999) или фаменских марганцерудных карбонатно-кремнистых “фтанитоидах” Пай-Хоя (Юдович и др., 1998). К числу более редких случаев корреляции относится позитивная связь фосфора с нормированной щелочностью НКМ, что может указывать на туфогенную природу фосфора в таких силицитах.

Углеродистые биолиты: краткие выводы

Далее приведены в реферативной форме наши очерки по геохимии фосфора в углеродистых биолитах двух типов: черных сланцах, содержащих ОВ преимущественно “сапропелевого” типа, и углях, содержащих ОВ преимущественно гумусового типа. Ссылки на источники можно найти в списке литературы (Юдович, Кетрис, 1988, с. 50–52), здесь они опущены.

Более четверти века назад нами были сделаны следующие выводы относительно геохимии фосфора в черных сланцах (Юдович, Кетрис, 1988, с. 202; 1994).

1. Кларковые содержания фосфора в черных сланцах, оцененные разными способами, составляют 1800–1500 г/т, или 0.4–0.3% P_2O_5 . Аномальными можно считать содержания $P_2O_5 > 0.5\%$. Таким образом, кларковые содержания P_2O_5 в черных сланцах в 3–4 раза выше, чем в неуглеродистых осадочных породах. Кремнистые и терригенные черные сланцы богаче фосфором, чем карбонатные. В разрезе стратисферы наиболее фосфатоносными, в общем, оказались те черные сланцы, которые ассоциируют с пластовыми фосфоритами: верхнемеловые, пермские, кембрийские.

2. В генезисе фосфатоносных черных сланцев прослеживаются две генетические линии: а) осадки длительно стагнированных бассейнов; б) осадки древних зон апвеллинга. Кроме того, в “конденсированных” черных сланцах-доманикоидах важную роль играет накопление фосфора в составе костного детрита и фекального материала. В соответствии с известной схемой Г.Н. Батурина (1978), для большинства фосфатоносных черных сланцев существенное значение имели процессы природного обогащения (шлихования) с накоплением фосфата при перемыве осадков.

3. При образовании углеродистых илов доля фоссилизируемого биогенного фосфора $P_{\text{био}}$ во много раз меньше, чем доля $C_{\text{орг}}$: значительная (а возможно, и преобладающая – до 80%) часть $P_{\text{био}}$ еще на самой ранней стадии диагенеза регенерируется в придонные воды. Именно этот давно известный факт оказывается ключевым для понимания пространственных связей черных сланцев с пластовыми фосфоритами. Мы предполагаем, что эта связь не только парагенетическая (члены единого фациального ряда, описанного Э.А. Егановым (1983)), но отчасти и генетическая. Суть ее в том, что фации углеродистых осадков служили промежуточным коллектором фосфата, питая им глубинные воды и тем самым создавая запас фосфора для формирования будущих пластовых фосфоритов.

4. Предполагается, что главным механизмом формирования пластовых фосфоритов было не химическое осаждение фосфата кальция в карбонатной системе, что имеет серьезные термодинамические ограничения, а метасоматическое замещение франколитом различных карбонатных осадков. В числе последних, как показывают исследования Э.А. Еганова (1988), было очень много рифогенных.

Для данной статьи нами были дополнительно исследованы корреляции фосфора или фосфорных модулей в некоторых выборках черных сланцев. Выясняется, что общая картина корреляций далеко не проста и нередко парадоксальна. Лишь в молодых черных сланцах или осадках выявлена значимая позитивная корреляция фосфора (или фосфорных модулей) с $C_{\text{орг}}$, означающая, что носителем фосфора послужило ОВ, захороненное в былых углеродистых осадках. В большинстве метаморфизованных докембрийских черных сланцев не видно особой специфики; фосфор обнаруживает такие же корреляции, как и в неуглеродистых породах, например с TiO_2 , Fe_2O_3 или CaO .

Вместе с тем в черных сланцах выявлены необычные, странные корреляции – например, антагонизм фосфора с компонентами былого глинистого вещества, отражающий сложные процессы миграций фосфора при литогенезе и метаморфизме углеродистых осадков.

Что касается геохимии фосфора в углях, то обобщение значительного количества данных (Юдович, Кетрис, 2005, с. 193–207) позволило сделать следующие выводы.

1. Биофильный элемент фосфор является умеренно углефильным. Его угольные кларки составляют для бурых и каменных углей 220 ± 30 и 270 ± 20 г/т, а зольные кларки в 2.2 раза превышают кларк осадочных пород. Кларковое распределение фосфора отличается значительной дисперсией: встречаются угли, обогащенные фосфором в 8–10 раз против кларка. Обычно в таких углях имеются фосфаты Ca, Al или Fe.

2. В большинстве углей фосфор распределен как типичный углефильный элемент; его содержания в углях с возрастанием зольности нелинейно увеличиваются, проходя через максимум в определенном интервале зольности, а в золе, наоборот, – убывают. Такое распределение, как и данные фазовых анализов, доказывают присутствие в углях двух форм фосфора – органической ($P_{орг}$) и минеральной ($P_{мин}$). В углях малофосфористых и малоазольных доминирует $P_{орг}$, а в многофосфористых – $P_{мин}$. В составе $P_{орг}$ ведущая роль принадлежит виртуальной сорбционной фракции $P_{сорб}$ и второстепенная – биогенная фракция $P_{био}$. Повышения вклада последней можно, вероятно, ожидать в липтобиолитовых углях. Для фосфора понятие о сорбционной фракции не таково, как для металлов. $P_{сорб}$ – это не соединение фосфора с торфяным или угольным ОБ, а фосфор, связанный с золообразующими компонентами сорбционной золы, – Ca, Mg, Fe, Al.

3. Характернейшей особенностью геохимии фосфора в углях является его вынос при углеобразовании. В пользу этого свидетельствуют: а) на порядок более низкие содержания фосфора в углях по сравнению с современными торфами; б) отмечаемые во многих бассейнах накопления P в породах почвы, кровли и партингов; в) концентрации P в угольном пласте на контактах пачек разного петрографического состава и зольности и особенно – на контактах с околуюгольными породами; г) термодинамические данные о неустойчивости сингенетических фосфатов в диагенезе торфяного пласта, что должно вызывать миграцию фосфора из углей к ближайшим щелочным барьерам – в кровлю, почву или партинги.

4. Особенности состава $P_{сорб}$ и высокая подвижность P в диагенезе позволяют допустить, что формы фосфора при углеобразовании могут существенно изменяться в сторону нарастания вклада формы $P_{мин}$, по сравнению с формой $P_{орг}$, по мере усиления метаморфизма углей.

5. Генезис, по крайней мере, части высокофосфористых углей связан с сингенетическими процессами усиленного привноса фосфора в палеоторфяники. Источником фосфора могла быть как терригенная кластика, так и вулканогенная.

Коры выветривания и связанные с ними руды: результаты и краткие выводы

В этом подразделе рассмотрена фосфатоносность кор выветривания (Занин, 1975; Силаев, 1996) и связанных с ними Al-руд (бокситов), Fe-Al-руд и существенно Fe-руд (например, таких, которые образуются по субстрату докембрийских железистых бокситов). Все эти образования генетически тесно связаны, поэтому принятые нами границы между ними весьма условны.

Поведение фосфора в процессе выветривания определяется в основном pH среды. Так, в обзоре Ю.П. Казанский отнес апатит к минералам, “умеренно устойчивым” к процессам химического выветривания (1969, с. 29), а, ссылаясь на Д.Л. Аскинази (1949), отметил, что максимум растворения почвенных фосфатов наблюдался при кислых pH, меньше 4.0–4.5 (Казанский, 1969, с. 44). Согласно более позднему обзору Ю.Н. Занина и В.И. Тернового (1980, с. 24–26), поведение фосфора в корях выветривания также определялось преимущественно кислотностью среды. Особенно важно заключение Ю.Н. Занина и В.И. Тернового о поведении фосфора в латеритных КВ, порождающих бокситы и железистые бокситы (Занин, Терновой, 1980, с. 25): **“В латеритных корях выветривания, характеризующихся развитием алюмо- и железозофосфатных минералов, фосфор – один из наименее подвижных элементов, нередко столь же устойчив, как Al или Ti, в большинстве случаев менее подвижен, чем Si³. Если же формально подсчитанный вынос фосфора из латеритных кор выветривания оказывается выше, чем вынос Si, можно предполагать, что это имело место ранее существенной латеритизации породы”**.

Данные табл. 1 и рассмотрение всех доступных материалов позволяют сделать несколько выводов.

1. Среднемедианные значения (примерно с двухсигмовым отклонением медианы) для совокупности всех образований кор выветривания, полученные на основании 205 выборок, составляют для P_2O_5 , ФТМ, ФКМ, ФЖМ и ФОЖМ соответственно 0.150 ± 0.016 (или 0.066 ± 0.007 для элементарного P), 0.127 ± 0.052 , 0.160 ± 0.042 , 0.018 ± 0.004 и $0.013 \pm 0.003\%$. Эти цифры можно считать нашими оценками кларков для кор выветривания и связанных с ними руд.

Таким образом, при большом усреднении содержания фосфора в образованиях коры выветривания примерно сопоставимы с таковыми в пелитах ($0.15\% P_2O_5$ против 0.14%). Это значит, что при формировании кор выветривания процессы накопления и выноса фосфора примерно уравновешиваются (но с перевесом в сторону выноса) – в зависимости от колебаний Eh среды и наличия или отсутствия новообразованных сорбентов фосфора.

2. При формировании бокситов фосфор определенно накапливался: среднее содержание P_2O_5 в бокситах заметно выше, чем в прочих глиноземистых или железистых корях выветривания: 0.155 против 0.120% . Однако в Al-Fe- и Fe-рудах фосфора не больше, чем в пелитах ($0.129\% P_2O_5$).

3. На начальных стадиях формирования кор выветривания фосфор может позитивно коррелировать с компонентами гидролизатных сорбентов-носителей: TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 .

³ Выделено нами.

4. Однако при далеко зашедшем латеритном процессе (т. е. уже в бокситах, Al-Fe- и Fe-рудах) отмечалась негативная корреляция фосфора с гидролизатными компонентами, в частности алюминием. Такая корреляция свидетельствует о том, что *фосфатизация образований коры выветривания происходила позже формирования бокситов или руд*. Этот поздний процесс можно считать доказанным для уникальных девонских фосфато-бокситов Среднего Тимана (Юдович и др., 2016), а также для железомарганцевых руд в бокситоносной толще Ангаро-Енисейской провинции (Цыкин, Удина, 1975).

Туффоиды: результаты и краткие выводы

Как известно (Юдович и др., 2018а, с. 350), в литологии различают разновидности вулканогенно-осадочных пород: пепловые туфы, туффиты, разного рода “туфогенные” породы (например, туфопесчаники или туфоаргиллиты) и породы вулканомиктовые. Три первых содержат пирокластический материал; в туфах он преобладает, а в других является большей или меньшей примесью. Последняя группа содержит примесь обломков вулканитов; чаще всего так называют песчаники, но в принципе “вулканомиктовыми” могут быть любые осадочные породы (даже карбонатные), если на стадии формирования исходного осадка в них попадала примесь обломков вулканических пород. Понятно, что отличить породы, куда на стадии седиментации попала примерно одновозрастная с осадком горячая пирокластика, от пород с холодной вулканокластикой, которая может быть на сотни миллионов лет древнее осадка, можно только в седиментитах, мало измененных вторичными процессами. В этом случае вулканокластика легко отличается от пирокластики окатанностью зерен.

Однако очень часто геолог имеет дело с породами, измененными в катагенезе или даже в метаморфизме. Поэтому точная диагностика вулканогенно-осадочных пород оказывается трудной, а нередко и просто невозможной. Для того чтобы отличить туф от туффита, туфогенной или вулканомиктовой породы, от геолога требуется, скорее, фантазия, нежели точное знание. Неслучайно ряд таких диагнозов в монографии В.Т. Фролова (1984) подвергся язвительной критике.

Все сказанное является основанием для использования предложенного нами термина свободного пользования – *туффоиды* (Юдович, Кетрис, 2000). К таковым были отнесены все породы с “заметной” примесью вулканогенного материала. Заметная означала “такая, которая придает химическому составу пород некоторую литохимическую аномальность”. Например, практически все *псевдогидролизаты* и *псевдосиаллиты* оказываются либо просто базальтоидами, либо базитовыми туффоид-

дами; их повышенная магнезиальность объясняется чаще всего примесью хлорита – деривата темноцветных минералов (оливина, пироксенов, амфиболов, биотита). Таковыми оказываются и большинство *сиферлитов* (повышенный железный модуль ЖМ при ГМ, характерном для сиаллитов), и многие *алкалиты* (составы с суммой щелочей больше 8%). *Повышенные содержания фосфора также можно считать одним из диагностических признаков туффоидов, унаследованным ими от исходных вулканических пород или вулканических пеплов.*

Как показано в табл. 1, медианные значения (примерно с двухсигмовым отклонением медианы) для P_2O_5 , ФТМ, ФКМ, ФЖМ и ФОЖМ соответственно равны 0.150 ± 0.014 (или 0.066 ± 0.006 для элементарного Р), 0.197 ± 0.020 , 0.052 ± 0.009 , 0.049 ± 0.005 и $0.023 \pm 0.002\%$. Ввиду исходной крайней неоднородности совокупности туффоидов вполне понятно, что о какой-либо оценке кларка туффоидов речи не идет.

Некоторое представление о количественной характеристике этой неоднородности можно получить для четырех совершенно условно выделенных по содержанию SiO_2 групп туффоидов – гипербазитовой, базитовой, мезитовой и ацидитовой. Условность такой группировки состоит в том, что при малой доле пирокластики в данном туффоиде (например, в существенно псаммитовой или силицитовой породе) содержание SiO_2 будет задаваться составом именно исходного вмещающего осадка, а не захороненной в нем пирокластики.

При этом почти все выборки “гипербазитовых” туффоидов (11 из 13) аттестуются как щелочные ($>1-2\%$ щелочей), в группе “базитовых” туффоидов на щелочные ($>4.5\%$ щелочей) приходится треть всех выборок (22 из 72), среди “мезитовых” туффоидов доля щелочных ($>7.8\%$ щелочей) составляет около одной восьмой (11 из 81), а в группе “ацидитовых” туффоидов ($>9\%$ щелочей) совсем мало щелочных разновидностей (2 выборки из 60). Обобщение данных и расчеты позволяют сделать несколько выводов.

1. Вулканизм, безусловно, является одним из важных факторов фосфогенеза. Эта идея академика Н.С. Шатского была в свое время оспорена академиком Н.С. Страховым. Однако необоснованность этих сомнений была показана не только Н.Г. Бродской (1974) и другими последователями Н.С. Шатского, но и надежно доказана еще рядом авторов, а в особенности – новейшими балансовыми расчетами Г.Н. Батурина (2009).

2. Материалы, собранные нами, также не оставляют сомнений в важной роли вулканизма для фосфогенеза. Самым убедительным свидетельством этого служит существование регионально выдержанных *фосфорных геохимических горизонтов* заведомо вулканогенной природы (Юдович, Кетрис, 2010, с. 62–80).

3. Вместе с тем содержание фосфора и значения фосфорных модулей в вулканогенно-осадочных породах (туффоидах) подвержены сильным вариациям. Эти вариации контролируются по меньшей мере тремя факторами: а) составом пирокластической, в том числе ее щелочностью; б) составом вмещающего осадка, фоновая фосфористость которого могла быть совершенно различной для псаммитовых, пелитовых, силицитовых или карбонатных осадков; в) соотношением в конкретном туффоиде между бывшим вмещающим осадком и пирокластикой – от малой примеси последней до преобладания в настоящих туфах.

4. Разделение туффоидов на четыре условные группы по кремнеземистости с последующим расчетом средних значений для каждой группы позволило установить, что максимальным медианным содержанием фосфора ($P_2O_5 = 0.170\%$) обладают “базитовые”, а самими бедными – “ацидитовые” туффоиды ($P_2O_5 = 0.100\%$). Максимальное значение фосфор-титанового модуля ФТМ показывают бедные титаном мезитовые и ацидитовые туффоиды. Значения остальных трех модулей (ФКМ, ФЖМ и ФОЖМ) максимальны в группе кислых (“ацидитовых”) туффоидов, наиболее бедных как кальцием, так железом.

5. Наряду с обычными корреляциями фосфора и фосфорных модулей с TiO_2 , CaO , Fe_2O_3 (нередко с FeO) и щелочами, для туффоидов характерно присутствие странных, парадоксальных корреляций, например негативной корреляции с TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 и позитивной – с SiO_2 .

6. Еще одной типовой особенностью туффоидов можно считать нередко проявленную позитивную корреляцию фосфора или каких-то фосфорных модулей с Na_2O . Можно думать, что попадание в осадок альбитовой пирокластической сопровождалось и привнесом вулканогенного фосфора.

Другие литотипы: результаты и краткие выводы

В этот раздел включены силикатные анализы, характеризующие конкреции и конкрецииды (Юдович, 1980), в том числе фосфатные и фосфатсодержащие, а также преобладающие в осадочных толщах карбонатные и более специфичные кремнистые силикатные и сульфидно-силикатные, а иногда даже бывшие конкреции в составе толщ метаморфитов. Всего в совокупности анализов нефосфатных конкреций и конкрециидов образовано 48 выборок, охватывающих 382 анализа.

В литературе можно найти также небольшое число полных анализов эвапоритовых пород – хлоридных или сульфатных. Из перечисленных литотипов для геохимии фосфора наиболее важны, конечно, фосфатные и фосфатсодержащие конкре-

ции, более обстоятельно рассмотренные нами в специальной работе, посвященной литохимии фосфоритов (Юдович, 1980; Юдович и др., 2019а). В большинстве существенно карбонатных конкреций также происходит некоторое накопление фосфора (см. табл. 1). В прочих литотипах фосфор обычно не накапливается.

Обработанные материалы позволяют сделать несколько выводов.

1. *Диagenетический процесс образования конкреций играет совершенно исключительную роль в гипергенной геохимии фосфора. Практически все месторождения фосфоритов сложены существенно фосфатными конкрециями – либо макро- (желваковые фосфориты), либо микроконкрециями (пластовые фосфориты).*

2. Многолетние дискуссии специалистов-фосфоритчиков привели, как нам кажется, к согласию в отношении генезиса “зерен” или “пеллет” в пластовых фосфоритах: большинство специалистов склонно рассматривать эти микроконкреции как бактериальные образования.

3. Помимо существенно фосфатных, другие конкреции, а среди них преобладающие в стратиферии существенно карбонатные, обогащены фосфором в сравнении с неконкреционными карбонатами или мергелями. Во всяком случае, при изучении палеозойских толщ Печорского Урала (Юдович, 1981) присутствие в анализе ближе не определенного карбонатного образования повышенных содержаний фосфора и марганца позволяло безошибочно определить породу как конкрецию или конкрециид.

4. Особое место среди конкреционных образований занимают фосфатсодержащие существенно бертьериновые (ранее ошибочно называвшиеся шамозитовыми) конкреции двух генотипов: а) связанные с выносом железа из близко расположенных кор выветривания на континенте; б) образованные из базальтовой или андезитовой пирокластической, захороненной в осадке (Юдович, Кетрис, 2008). Эффектным примером последних являются красивые “Сочинские шарики” (Юдович и др., 2006), в которых содержание P_2O_5 может достигать кондиций для фосфоритов.

5. Ввиду огромного разнообразия конкреций и характерной для них изменчивости минерального состава даже в пределах одной группы (Юдович и др., 1998), как правило, не удастся заметить значимых корреляций P_2O_5 или фосфорных модулей с конкрециеобразующими компонентами.

6. Среди редких литотипов (например, преимущественно сульфатных, ангидритовых, или таких, как давсонитовые) заметных накоплений фосфора не происходит, а среди корреляций отмечались позитивные связи с Fe_2O_3 (коллектором фосфора) и негативные – с нормированной щелочностью НКМ.

ЛИТОХИМИЯ ФОСФОРИТОВ: КРАТКИЕ ВЫВОДЫ

Использованные нами материалы, в основном опубликованные ранее (Юдович и др., 2019а), позволяют сделать несколько выводов.

1. Первый опыт применения литохимии к фосфоритам, предпринятый 20 лет назад (Юдович, Кетрис, 2000), оказался обнадеживающим, поскольку позволил сделать несколько неочевидных генетических выводов: о присутствии в фосфатных породах гидролизатных материалов (вероятных сорбентов фосфора), об аридных и даже эвапоритовых фациях фосфатонакопления и ряд других, столь же нетривиальных.

2. Литохимическая кластеризация силикатных анализов проведена для семи крупных групп фосфатсодержащих пород: дорифейских, рифей-вендских (Ильин, 1983, 2008; Яншин и др., 1984), венд-кембрийских, других палеозойских, мезозойских и кайнозойских, наиболее молодых и фосфоритов кор выветривания, образованных по фосфатсодержащим субстратам разного возраста. Детальное рассмотрение этих групп сделано в специальной работе (Юдович и др., 2019а).

ТИПИЗАЦИЯ КОНЦЕНТРАЦИЙ ФОСФОРА В СТРАТИСФЕРЕ И ПЯТЬ ИХ ГЕНЕТИЧЕСКИХ КОРРЕЛЯЦИЙ: КРАТКИЕ ВЫВОДЫ

Чрезвычайное разнообразие концентраций фосфора в осадочных породах порождает насущную необходимость в их типизации. Весьма желательна такая типизация, которая имела бы и некое “практическое значение” – позволяла бы прогнозировать тот или иной тип концентраций на неизученных площадях или не охваченных анализом толщах осадочных пород. В этом разделе реферируются описанные в нашей статье (Юдович, 2018) 11 генотипов фосфогенеза, которые отчасти независимы, отчасти имеют области перекрытия, изображенные на рис. 3.

Среди перечисленного особо следует упомянуть о разновидности генотипа 3 – костных остатках, в частности детально изученных уральскими биологами и минералогами (Смирнов и др., 2009). Анализовались миллиграммовые навески орнито-генных и зоогенных костных остатков мелких грызунов как на открытых поверхностях, так и в карстовых захоронениях Среднего и Северного Урала из 11 местонахождений возрастом от позднего плейстоцена до позднего голоцена. Методами термогравиметрии (содержание костного ОВ) и ИСП-МС (содержание 54 элементов-примесей) были изучены 190 проб. В согласии с обширной литературой было установлено, что по мере фоссилизации (диагенеза) костного гидроксиапатита содержание в нем суммарного ОВ снижается от 20–25 до

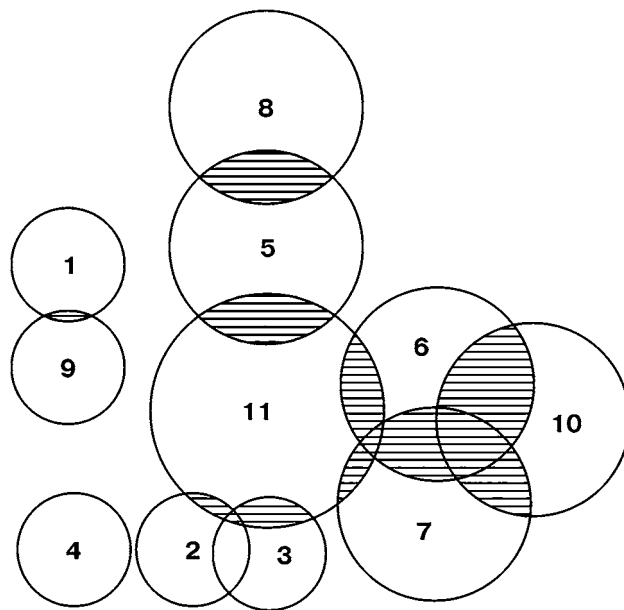


Рис. 3. Соотношения генотипов фосфогенеза, показанные с помощью кругов Эйлера.

Заштрихованы области предметных перекрытий.

Генотипы: 1 – торфяной вивианитовый, 2 – черносланцевый диагенетический, 3 – биоморфный, 4 – фекальный, 5 – кембрийский и мел-палеогеновый метасоматический, 6 – надриффовый метасоматический, 7 – вулканогенный метасоматический, 8 – эдиакарский седиментационный, 9 – керченский сорбционный, 10 – hiatus шлиховой, 11 – позднеэпигенетический кор выветривания.

Fig. 3. Ratios of phosphogenesis genotypes shown using Euler circles.

Areas of subject overlaps are shaded.

Genotypes: 1 – peat vivianite, 2 – black shale diagenetic, 3 – biomorphic, 4 – fecal, 5 – Cambrian and Cretaceous-Paleogene metasomatic, 6 – upper-reef metasomatic, 7 – volcanogenic metasomatic, 8 – Ediacaran sedimentation, 9 – Kerch sorption, 10 – hiatus sludge, 11 – late epigenetic weathering crust.

8–10%, а суммарное содержание малоподвижных высокозарядных элементов-примесей (ВЗЭ), в числе которых Y и 13 РЗЭ, нарастает от 0.1–5.0 до 100–1000 мкг/г сначала путем сорбции, а затем посредством замещения ионов Na и Mg ионами ВЗЭ в решетке фосфата. Таким образом, на графике в координатах $\Sigma \text{ВЗЭ} - \Sigma \text{ОВ}$ можно определить степень фоссилизации костных остатков и тем самым судить об их относительном возрасте.

1. Из описания генотипов следует, что в эпигенетических генотипах 9 и 10 была предшествующая “рудоподготовительная стадия”, т. е. создание сингенетических, но непромышленных концентраций фосфора, которые в эпигенезе обогащаются до промышленного уровня. Однако и в сингенезе, помимо “чистых линий” генотипов, вполне

реальны “линии скрещения”, т. е. сочетания двух или даже трех генотипов, например: $1 + 9 =$ формирование вивинита как в болотах, так и в железных рудах типа керченских; $2 + 3 + 6 =$ фосфорное “дыхание” депрессионных углеродистых илов (где идет диагенетическое фосфоритообразование) выплескивается на периферию депрессии, где есть либо риф, либо карбонатные осадки, и фосфор садится на Са-барьер; $6 + 7 =$ вулканогенный фосфор садится не в углеродистом осадке, а на рифовом Са-барьере; $5 + 8 =$ растворенный фосфор производит метасоматическую фосфатизацию карбонатного или кремнистого осадка в диагенезе или фосфат кальция осаждается непосредственно (чаще всего с последующим перераспределением в диагенезе), и. т. д.

2. При исключении позднеэпигенетического генотипа 11 остальные генотипы можно объединить в две группы по источнику фосфора: а) непосредственно связанного с органическим или минеральным биогенным веществом, т. е. с $P_{\text{био}}$; б) “обезличенного” фосфора, не имеющего непосредственной связи с $P_{\text{био}}$. В этих группах концентрация фосфора происходила по двум сценариям.

Первый сценарий можно условно назвать динамическим; для него характерны “циклы Батурина”, отражающие частые колебания величины E_h при седиментации, периодические сопровождавшейся размывом осадков с формированием шлиха. Такой сценарий порождал промышленные месторождения желваковых фосфоритов.

Второй сценарий можно назвать седиментодиагенетическим. Для него характерна диагенетическая фосфатизация карбонатных (реже кремнистых или окисно-железистых) осадков, а также непосредственное осаждение кальциевого фосфата в эдиакарском генотипе 8. Такой сценарий порождал промышленные месторождения пластовых зернистых и микрозернистых фосфоритов (в том числе “афанитовых”), а также месторождения фосфатсодержащих железных руд. В этом сценарии фосфогенеза также можно различать два варианта по предполагаемому первоисточнику фосфора: а) океанскому (эдиакарские и кембрийские фосфориты); б) терригенному (мел-палеогеновые фосфориты).

Рассмотрение 11 генотипов фосфогенеза позволяет указать пять факторов, так или иначе коррелирующих с генезисом фосфоритов: климат, вулка-

низм, динамические фации, гидрохимические фации (Юдович, 2009) и наличие глауконита (Юдович и др., 2018б). Эти генетические корреляции детально рассмотрены в нашем обзоре (Юдович и др., 2019б).

Особо следует сказать о последнем факторе – теснейшей корреляции многих фосфоритов с глауконитом. Как указано в фундаментальном историческом обзоре академика Н.М. Страхова (1971, с. 40–41), глауконит был открыт еще в 1853 г. Г. Пурталесом в современных осадках вдоль восточного побережья Америки. Однако только Дж. Мюрреем и А. Ренаром, изучавшими океанские осадки на судне “Челленджер” в 1872–1876 гг., авторами замечательной книги Report on deep-sea deposits..., (Murray, Renard, 2015) было установлено широкое распространение накоплений глауконита, дана их подробная характеристика и сделана попытка объяснить их генезис. Глауконит был встречен “Челленджером” в большем или меньшем количестве у берегов Португалии, западных берегов Африки, восточных берегов Северной Америки, мыса Доброй Надежды, Антарктического континента, Австралии и Новой Зеландии, у берегов Филиппинских островов, Китая и Японии и у западных берегов Южной Америки. Другими экспедициями он был обнаружен также в Средиземном море, у северных берегов Шотландии, западных берегов Северной Америки, восточных берегов Африки и во многих других районах. Из отечественных исследований глауконита в ассоциации с фосфоритами Н.М. Страхов подробно реферирует ныне совершенно забытые работы К.Д. Глинки, В.В. Ламанского, В.Н. Чирвинского и Л.В. Пустовалова (Страхов, 1971, с. 131–141, 318).

Одним из первых на неустойчивый, эфемерный характер выделенной им “глауконитовой фации” обратил внимание Л.В. Пустовалов (1933). Он отмечал, что здесь в верхних горизонтах осадка происходит постоянная борьба окислительной и восстановительной среды. Об этом же позже писал и А.Е. Ферсман, подчеркивая неустойчивость, периодическую смену обстановок седиментации и диагенеза при образовании глауконита (Ферсман, 1959). Поистине, *новое – это хорошо забытое старое*.

Выполненное нами обобщение позволяет нарисовать сценарий, объясняющий давно известный парагенез фосфоритов и глауконита, как ниже показано на схеме (Юдович и др., 2018б).

Окислительная седиментация		Восстановительный диагенез
Источник фосфата – наддонная вода; высокое содержание в ней Mg^{2+} препятствует осаждению Са-фосфата, поэтому образованный в диагенезе фосфат растворяется. Микроконкреционный ранний глауконит “созревает” – обогащается калием, поглощая его из наддонной воды. Формируются гидроксиды Fe, захватывающие растворенный фосфат из наддонной воды по схеме “железофосфатного конвейера” (Froelich et al., 1988; Algeo, Ingall, 2007, p. 131).	$\rightleftharpoons$	Источник фосфата – поровые воды, куда он поступает при растворении фосфатсодержащих гидроксидов Fe. Образуется ранний относительно бедный калием микроконкреционный глауконит с высокой долей смектитовых пакетов и с Fe^{2+} в октаэдрических слоях структуры. Этот ранний глауконит поглощает из поровых вод Mg^{2+} , поэтому становится возможным формирование Са-фосфата.

Итак, как и считали все геологи, изучавшие фосфориты, причина парагенезиса “фосфаты – глауконит” – это общность обстановок формирования глауконита и фосфатов. Глауконит образуется в условиях частого периодического чередования топографических и гидрохимических фаций, для которых характерны “циклы Батурина”, когда периодически колеблется динамика и, соответственно, величина Eh наддонных вод. Положение глауконитов на фациальном профиле шельфа на определенном расстоянии от берега и их закономерная связь с гетит-оолитовыми и бертьериновыми (“шамозитовыми”) фациями ясно указывают на коры выветривания – наиболее вероятный источник железа. Вынесенное из кор выветривания железо, скорее всего в форме хлопьев ферригидрита (Юдович, Кетрис, 2008, с. 30), обеспечивало диагенетическое формирование глауконита, причем ферригидрит сорбировал растворенный биогенный фосфор, что обеспечивало последующее образование фосфатов. Таким образом, непосредственной причиной парагенезиса фосфоритов с глауконитом является тесная геохимическая связь фосфора с железом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Исследовано распределение фосфора в основных разновидностях осадочных горных пород: псаммитах, пелитах, карбонатах, силицитах, в породах вулканогенно-осадочных (туффоидах), а также в почвах, осадках и специфических образованиях: конкрециях и корках выветривания.

2. На основе огромного банка данных (несколько десятков тысяч силикатных анализов) определены новые кларки фосфора. В качестве оценок кларка использованы средние медианные содержания – для всех указанных групп горных пород, причем для ряда из них впервые. Для характеристики состава фосфоритов впервые успешно применены методы литохимии. Для выявления форм нахождения фосфора в породах широко использован корреляционный анализ. Значимыми считались только самые надежные коэффициенты линейной корреляции фосфора и фосфорных модулей с породообразующими компонентами – с уровнем значимости не ниже чем 0.01 и 0.05.

3. Новые оценки кларков иногда заметно отличаются от оценок предшественников, а для ряда объектов определены впервые. Интерпретация установленных связей позволила выявить следующие основные корреляции и соответствующие им формы нахождения фосфора в осадочных породах и их аналогах (почвах и осадках): позитивная корреляция с CaO – доминирует фосфор в форме акцессорного апатита или франколита; позитивная корреляция с Fe₂O₃ – доминирует фосфор, сорбированный на гидроксидах железа; позитивная корреляция с MgO – доминирует фосфор в составе смектита или хлорита, первоначально сорбированный на глинистом веществе осадков; позитивная корреляция с TiO₂ – доминирует фосфат, сорбированный на лейкоксене. Таким образом, помимо известных ранее кальциевого и гидроксидно-железного, впервые выделен титановый геохимический барьер для фосфора.

4. Выполненная работа позволила сделать ряд крупных обобщений в геохимии фосфора. В их числе: а) доказательство эффективности развитых нами методов литохимии – применительно к фосфоритам; б) классификация всех известных концентраций фосфора в стратисфере, включающая в себя 11 генотипов; в) типизация этих генотипов – выявление пяти основных генетических корреляций фосфора в стратисфере.

5. Теоретические обобщения имеют и важное прикладное значение как научная основа для прогноза и поисков фосфатного сырья.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Альтшулер З.С. (1977) Выветривание месторождений фосфатов – аспекты геохимии и среды. *Фосфор в окружающей среде*. М.: Мир, 47-116.
- Батурин Г.Н. (1978) Фосфориты на дне океанов. М.: Наука, 232 с.
- Батурин Г.Н. (2004) Фосфатонакопление в океане. М.: Наука, 464 с.
- Батурин Г.Н. (2009) Биопродуктиты и вулканизм. *Докл. АН*, 426(5), 653-657.
- Берг Г. (1933) Геохимия месторождений полезных ископаемых. М.; Л.: Гос. н.-техн. горно-геол. нефт. изд-во, 352 с.
- Блисковский В.З. (1967) Фосфоритоносная кора выветривания на месторождении Большие Джебарты (Восточный Саян). *Литология и полезн. ископаемые*, 1, 23-42.
- Блисковский В.З. (1968) Геохимия и особенности концентрации элементов-примесей в фосфоритах. Дис. ... канд. геол.-мин. наук. Люберцы, 252 с.
- Блисковский В.З. (1983) Вещественный состав и обогащенность фосфоритовых руд. М.: Недра, 200 с.
- Блисковский В.З., Минеев Д.А. (1986) Камни плодородия. М.: Недра, 213 с.
- Бок И.И. (1955) Агрономические руды. Алма-Ата: АН Казах. ССР, 177 с.
- Бродская Н.Г. (1974) Роль вулканизма в образовании фосфоритов. *Тр. ГИН АН СССР*, 258. М.: Наука, 198 с.
- Дудкин О.В. (1980а) Геохимия фосфора в магматическом процессе. *Геология месторождений апатита: методика их прогнозирования и поисков*. М.: Недра, 14-18.
- Дудкин О.В. (1980б) Поведение фосфора в постмагматических процессах. *Геология месторождений апатита: методика их прогнозирования и поисков*. М.: Недра, 18-20.
- Еганов Э.А. (1983) Структура комплексов фосфоритовых отложений. Новосибирск: Наука, 135 с.

- Еганов Э.А. (1988) Фосфоритообразование и строматолиты. Новосибирск: Наука, 89 с.
- Занин Ю.Н. (1975) Вещественный состав фосфатоносных кор выветривания и связанных с ними месторождений фосфоритов. Новосибирск: Наука, 210 с.
- Занин Ю.Н., Терновой В.И. (1980) Геохимия фосфора в зоне выветривания. *Геология месторождений апатита: методика их прогнозирования и поисков*. М.: Недра, 24-26.
- Иванов В.В. (1994) Экологическая геохимия элементов. *Главные р-элементы. Фосфор-15*. Кн. 2. М.: Недра, 197-214.
- Ильин А.В. (1983) Фосфориты Низких Гималаев – еще одна древняя фосфоритоносная провинция. *Докл. АН СССР*, **286**(1), 154-158.
- Ильин А.В. (2008) Древние (эдиакарские) фосфориты. *Тр. ГИН РАН*, **587**. М.: ГЕОС, 160 с.
- Казаков А.В. (1939) Фосфоритные фации. *Происхождение фосфоритов*. Тр. НИУИФ, **145**. М.: НИУИФ, 3-108.
- Казанский Ю.П. (1969) Выветривание и его роль в осадконакоплении. Тр. ИГТ СО АН СССР, **7**. М.: Наука, 127 с.
- Котова О.Б., Понарядов А.В. (2020) Сорбция фосфата на лейкоксене. *Вестн. геонаук*, **1**(301), 19-23. DOI: 10.19110/geon.2020.1.3.
- Макаров М.И. (2009) Фосфор органического вещества почв. М.: ГЕОС, 397 с.
- Масленников В.В. (1999) Седиментогенез, гальмиролиз и экология колчеданосных палеогидротермальных полей (на примере Южного Урала). Миасс: Геотур, 348 с.
- Пустовалов Л.В. (1933) Геохимические фации и их значение в общей и прикладной геологии. *Проблемы советской геологии*, **1**(1), 57-80.
- Ронов А.Б., Корзина Г.А. (1960) Фосфор в осадочных породах. *Геохимия*, **8**, 667-687.
- Савенко В.С., Савенко А.В. (2005) Физико-химический анализ современного океанского фосфоритообразования. М.: ГЕОС, 142 с.
- Силаев В.И. (1996) Минералогия фосфатоносных кор выветривания Полярного Урала. СПб.: Наука, 136 с.
- Смирнов Н.Г., Вотяков С.Л., Садыкова Н.О., Киселева Д.В., Щапова Ю.В. (2009) Физико-химические характеристики ископаемых костных остатков млекопитающих и проблема оценки их относительного возраста. Ч. 1. Термический и масс-спектрометрический элементный анализ. Екатеринбург: Голицкий, 118 с.
- Смирнов А.И. (1972) Вещественный состав и условия формирования основных типов фосфоритов. Тр. ГИГХС, **14**. М.: Недра, 196 с.
- Соколов А.С. (1996) Эволюция ураноносности фосфоритов. *Геохимия*, **11**, 1117-1119.
- Страхов Н.М. (1971) Развитие литогенетических идей в России и СССР. Критический обзор. Тр. ГИН АН СССР, **228**. М.: Наука, 622 с.
- Фелицын С.Б. (2004) Вулканизм, выветривание и вариации цикла фосфора в венде на Восточно-Европейской платформе. *Литология и полезн. ископаемые*, **4**, 375-386.
- Ферсман А.Е. (1959) Фосфор (Р-15). *Геохимия*. Т. 4. (Избр. тр. Т. V). М.: АН СССР, 100-112.
- Фролов В.Т. (1984) Генетическая типизация морских отложений. М.: Недра, 222 с.
- Хесс П.Р. (1977) Фосфор в озерных осадках. *Фосфор в окружающей среде*. М.: Мир, 625-637.
- Холодов В.Н., Пауль Р.К. (1995) Черное море – геохимическая модель фосфатонакопления. *Литология и полезн. ископаемые*, **6**, 563-581.
- Цыкин Р.А., Удина И.И. (1975) Марганец и фосфор в бокситоносных отложениях Ангаро-Енисейской провинции. *Вопросы минералогии, петрографии и геохимии Красноярского края: мат-лы ВМО АН СССР. Красноярское отд.*, **3**. Красноярск: Книжн. изд-во, 144-151.
- Шелдон Р.П. (1982) Осаждение апатита на границе вода-осадок – неуниформистский процесс. *Геология месторождений фосфоритов и проблемы фосфоритообразования*. Новосибирск: Наука, 15-25.
- Юдович Я.Э. (1980) Опыт вещественно-генетической классификации конкреций и конкрецoidных пород: в порядке обсуждения. *Литология и полезн. ископаемые*, **4**, 110-123.
- Юдович Я.Э. (1981) Региональная геохимия осадочных толщ. Л.: Наука, 276 с.
- Юдович Я.Э. (2009) Еще раз об аноксии и фосфогенезе. *Вестн. Ин-та геологии Коми НЦ УрО РАН*, **2**(170), 22-23.
- Юдович Я.Э. (2018) 11 генотипов фосфогенеза в стратисфере. *Урал. геол. журн.*, **3**(123), 18-39.
- Юдович Я.Э., Беляев А.А., Кетрис М.П. (1998) Геохимия и рудогенез черных сланцев Пай-Хоя. СПб.: Наука, 366 с.
- Юдович Я.Э., Кетрис М.П. (1988) Геохимия черных сланцев. Л.: Наука, 272 с.
- Юдович Я.Э., Кетрис М.П. (1994) Элементы-примеси в черных сланцах. Екатеринбург: УИФ Наука, 304 с.
- Юдович Я.Э., Кетрис М.П. (2000) Основы литохимии. СПб.: Наука, 479 с.
- Юдович Я.Э., Кетрис М.П. (2005) Токсичные элементы-примеси в ископаемых углях. Екатеринбург: УрО РАН, 656 с.
- Юдович Я.Э., Кетрис М.П. (2006) Ценные элементы-примеси в углях. Екатеринбург: УрО РАН, 538 с.
- Юдович Я.Э., Кетрис М.П. (2008) Минеральные индикаторы литогенеза. Сыктывкар: Геопринт, 564 с.
- Юдович Я.Э., Кетрис М.П. (2010) Геохимические и минералогические индикаторы вулканогенных продуктов в осадочных толщах. Екатеринбург: УрО РАН, 412 с.
- Юдович Я.Э., Кетрис М.П. (2011) Геохимические индикаторы литогенеза (литологическая геохимия). Сыктывкар: Геопринт, 740 с.
- Юдович Я.Э., Кетрис М.П. (2014) Геохимия марганца. Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 540 с.
- Юдович Я.Э., Кетрис М.П. (2016) Как называть карбонатсодержащую породу? (Из опыта практической работы). *Вестн. Ин-та геологии Коми НЦ УрО РАН*, **3**(255), 33-36. DOI: 10.19110/2221-1381-2016-3-33-36
- Юдович Я.Э., Кетрис М.П., Никулова Н.Ю., Соин В.Н. (2006) Сочинские шарики. *Вестн. Ин-та геологии Коми НЦ УрО РАН*, **3**(135), 7-14.
- Юдович Я.Э., Кетрис М.П., Рыбина Н.В. (2018a) Геохимия титана. Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 436 с.
- Юдович Я.Э., Кетрис М.П., Рыбина Н.В. (2018b) Фосфориты и глауконит: причина парагенезиса. *Вестн. Ин-та геологии Коми НЦ УрО РАН*, **11**(287), 43-47. DOI: 10.19110/2221-1381-2018-11-43-47

- Юдович Я.Э., Кетрис М.П., Рыбина Н.В. (2019а) Литохимия фосфоритов. *Урал. геол. журн.*, **3**, 1-86.
- Юдович Я.Э., Кетрис М.П., Рыбина Н.В. (2019б) Пять генетических корреляций фосфогенеза в стратифер. *Урал. геол. журн.*, **1**, 1-60.
- Юдович Я.Э., Кетрис М.П., Рыбина Н.В. (2020) Фосфор в карбонатных породах. *Вестн. геонаук*, **3**(303), 14-20. DOI: 10.19110/geov.2020.3.2
- Юдович Я.Э., Кетрис М.П., Терешко В.В., Рыбина Н.В. (2016) Очерки литохимии Тимано-Уральского региона. Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 236 с.
- Яншин А.Л., Жарков М.А. (1986) Фосфор и калий в природе. Новосибирск: Наука, 190 с.
- Яншин А.Л., Ильин А.В., Еганов Э.А. (1984) Основные проблемы древнего фосфатонакопления. *Неметаллические полезные ископаемые. Докл. Междунар. геол. конгресса. Секция С.1527*. Т. 15. М.: Наука, 95-103.
- Algeo T.J., Ingall E. (2007) Sedimentary C_{org}:P ratios, paleocean ventilation, and Phanerozoic atmospheric pO₂. *Palaeogeogr., Palaeoclimatol., Palaeoecol.*, **256**(3-4), 130-155.
- Chambers J.M., Cleveland W.S., Kleiner B., Tukey P.A. (1983) Comparing Data Distributions. *Graphical Methods for Data Analysis*, **62**. Belmont, California, Wadsworth International Group.
- Froelich P.N., Arthur M.A., Burnett W.C. et al. (1988) Early diagenesis of organic matter in Peru continental margin sediments: phosphate precipitation. *Marine Geol.*, **80**(3/4), 309-343.
- Gulbrandsen R.A. (1966) Chemical composition of phosphorites of the Phosphoria Formation. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **30**, 769-778.
- Harder H. (1978) Synthesis of iron layer silicate minerals under natural conditions. *Clay and Clay Minerals*, **96**(1), 65-72.
- Murray J., Renard A.F. (1891) Report on the deep-sea deposits based on the specimens collected during the voyage of HMS Challenger in the years 1872 to 1876. London, Edinburg, Dublin, 688 p.
- Bliskovskii V.Z. (1983) Material composition and enrichment of phosphorite ores. Moscow, Nedra Publ., 200 p. (In Russian)
- Bliskovskii V.Z., Mineev D.A. (1986) Stones of Fertility. Moscow, Nedra Publ., 213 p. (In Russian)
- Bok I.I. (1955) Agronomic Ores. Alma-Ata, AN Kazakh. SSR, 177 p. (In Russian)
- Brodskaia N.G. (1974) Role of volcanism in the formation of phosphorites. *Tr. GIN AN SSSR*, **258**. Moscow, Nauka Publ., 198 p. (In Russian)
- Chambers J.M., Cleveland W.S., Kleiner B., Tukey P.A. (1983) Comparing Data Distributions. *Graphical Methods for Data Analysis*, **62**. Belmont, California, Wadsworth International Group.
- Dudkin O.V. (1980a) Behavior of phosphorus in post-magmatic processes. *Geology of Apatite Deposits: Methods of Forecasting and Prospecting*. Moscow, Nedra Publ., 18-20. (In Russian)
- Dudkin O.V. (1980b) Geochemistry of phosphorus in magmatic processes. *Geology of Apatite Deposits: Methods of Forecasting and Prospecting*. Moscow, Nedra Publ., 14-18. (In Russian)
- Eganov E.A. (1983) The Structure of the Phosphorite-bearing Deposits. Novosibirsk, Nauka Publ., 135 p. (In Russian)
- Eganov E.A. (1988) Phosphorite formation and stromatolites. Novosibirsk, Nauka Publ., 89 p. (In Russian)
- Felitsyn S.B. (2004) Volcanism, weathering and variation of the cycle of phosphorus in the Vendian of the East European platform. *Litol. Polezn. Iskop.*, **4**, 375-386. (In Russian)
- Fersman A.E. (1959) Phosphorus (P-15). *Geochemistry. V. 4. (Selected works. Vol. V)*. Moscow, AN SSSR, 100-112. (In Russian)
- Froelich P.N., Arthur M.A., Burnett W.C. et al. (1988) Early diagenesis of organic matter in Peru continental margin sediments: phosphate precipitation. *Marine Geol.*, **80**(3/4), 309-343.
- Frolov V.T. (1984) Genetic typing of marine sediments. Moscow, Nedra Publ., 222 p. (In Russian)
- Gulbrandsen R.A. (1966) Chemical composition of phosphorites of the Phosphoria Formation. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **30**, 769-778.
- Harder H. (1978) Synthesis of iron layer silicate minerals under natural conditions. *Clay and Clay Minerals*, **96**(1), 65-72.
- Hess P.P. (1977) Phosphorus in lake sediments. *Phosphorus in the Environment*. Moscow, Mir Publ., 625-637. (In Russian)
- Il'in A.V. (1983) Phosphorites of the Low Himalayas – another ancient phosphorite-bearing province. *Dokl. AN SSSR*, **286**(1), 154-158. (In Russian)
- Il'in A.V. (2008) Ancient (Ediacaran) phosphorites. *Tr. GIN RAN*, **587**. Moscow, GEOS Publ., 160 p. (In Russian)
- Ivanov V.V. (1994) Ecological Geochemistry of Elements. *Main r-Elements. Phosphorus-15. Book 2*. Moscow, Nedra Publ., 197-214. (In Russian)
- Kazakov A.V. (1939) Phosphorite Facies. *The Origin of Phosphorites. Tr. NIUIF*, **145**. Moscow, NIUIF Publ., 3-108. (In Russian)
- Kazanskii Yu.P. (1969) Weathering and Its Role in Sedimentation. *Tr. IGG SO AN SSSR*, **73**. Moscow, Nauka Publ., 127 p. (In Russian)
- Kholodov V.N., Paul' R.K. (1995) The Black Sea – geochemical model of phosphate accumulation. *Litol. Polezn. Iskop.*, **6**, 563-581. (In Russian)

REFERENCES

- Kotova O.B., Ponaryadov A.V. (2020) Phosphate sorption on leucoxene. *Vestn. Geonauk*, **1**(301), 19-23. DOI: 10.19110/geov.2020.1.3. (In Russian)
- Makarov M.I. (2009) Phosphorus of Soil Organic Matter. Moscow, GEOS Publ., 397 p. (In Russian)
- Maslennikov V.V. (1999) Sedimentogenesis, Galmirolysis and Ecology of Pyrite-bearing Paleohydrothermal Fields (on the Example of the Southern Urals). Miass, Geotur Publ., 348 p. (In Russian)
- Murray J., Renard A.F. (1891) Report of Science Result of the Voyage of HMS Challenger during in the years 1872 to 1876. London, Edinburg, Dublin, 688 p.
- Pustovalov L.V. (1933) Geochemical facies and their significance in general and applied geology. *Problemy Sovetskoi Geologii*, **1**(1), 57-80. (In Russian)
- Ronov A.B., Korzina G.A. (1960) Phosphorus in sedimentary rocks. *Geokhimiya*, **8**, 667-687. (In Russian)
- Savenko V.S., Savenko A.V. (2005) Physical and Chemical Analysis of Modern Ocean Phosphorite Formation. Moscow, GEOS Publ., 142 p. (In Russian)
- Sheldon R.P. (1982) Deposition of apatite at the water-sediment boundary – non-conformist process. *Geology of phosphorite deposits and problems of phosphorite formation*. Novosibirsk, Nauka Publ., 15-25. (In Russian)
- Silaev V.I. (1996) Mineralogy of Phosphate-bearing Weathering Crusts of the Polar Urals. St.Petersburg, Nauka Publ., 136 p. (In Russian)
- Smirnov A.I. (1972) Material composition and conditions for the formation of the main types of phosphorites. *Tr. GIGKhS*, **14**. Moscow, Nedra Publ., 196 p. (In Russian)
- Smirnov H.G., Votyakov S.L., Sadykova N.O., Kiseleva D.V., Shchapova Yu.V. (2009) Physical and chemical characteristics of mammalian fossil bone remains and the problem of estimating their relative age. Pt 1. Thermal and mass spectrometric element analysis. Ekaterinburg, Goshchitskii Publ., 118 p. (In Russian)
- Sokolov A.S. (1996) Evolution of uranium-bearing phosphorites. *Geokhimiya*, **11**, 1117-1119. (In Russian)
- Strakhov N.M. (1971) Development of lithogenetical ideas in Russia and USSR. Critical Review. *Tr. GIN AN SSSR*, **228**. Moscow, Nauka Publ., 622 p. (In Russian)
- Tsykin R.A., Udina I.I. (1975) Manganese and phosphorus in bauxite-bearing deposits of the Angara-Yenisei province. *Questions of mineralogy, petrography and geochemistry of the Krasnoyarsk territory. VMO of the Akad Nauk SSSR Krasnoyarsk Department. Materials 3*. Krasnoyarsk, Knizhn. izd-vo, Publ., 144-151. (In Russian)
- Yanshin A.L., Il'in A.V., Eganov E.A. (1984) Main problems of ancient phosphates accumulation. *27 Intern. Geol. Congress. Non-metallic mineral resources. Sect. C. 15. Reports. V. 15*. Moscow, Nauka Publ., 95-103. (In Russian)
- Yanshin A.L., Zharkov M.A. (1986) Phosphorus and Potassium in Nature. Novosibirsk, Nauka Publ., 190 p. (In Russian)
- Yudovich Ya.E. (1980) Experience of the genetic classification of nodules and concretion rocks: In order of discussion. *Litol. Polezn. Iskop.*, **4**, 110-123. (In Russian)
- Yudovich Ya.E. (1981) Regional Geochemistry of Sedimentary Strata. L.: Nauka Publ., 276 p. (In Russian)
- Yudovich Ya.E. (2009) Once again about anoxia and phosphogenesis. *Vestnik In-ta geologii Komi NTs UrO RAN*, **2**(170), 22-23. (In Russian)
- Yudovich Ya.E. (2018a) 11 genotypes of phosphogenesis in stratisphere. *Ural. Geol. Zhurn.*, **3**(123), 18-39. (In Russian)
- Yudovich Ya.E., Belyaev A.A., Ketris M.P. (1998) Geochemistry and ore genesis of black shales of the Paimkoy. St.Petersburg, Nauka Publ., 366 p. (In Russian)
- Yudovich Ya.E., Ketris M.P. (1988) Geochemistry of Black Shales. Leningrad, Nauka Publ., 272 p. (In Russian)
- Yudovich Ya.E., Ketris M.P. (1994) Trace Elements in Black Shales. Ekaterinburg, UIF Nauka Publ., 304 p. (In Russian)
- Yudovich Ya.E., Ketris M.P. (2000) Fundamentals of Lithochemistry. St.Petersburg, Nauka Publ., 479 p. (In Russian)
- Yudovich Ya.E., Ketris M.P. (2005) Toxic Trace Elements in Fossil Coals. Ekaterinburg, UrO RAN, 656 p. (In Russian)
- Yudovich Ya.E., Ketris M.P. (2006) Valuable Trace Elements in Coal. Ekaterinburg, UrO RAN, 538 p. (In Russian)
- Yudovich Ya.E., Ketris M.P. (2008) Mineral Indicators of Lithogenesis. Syktyvkar, Geoprint Publ., 564 p. (In Russian)
- Yudovich Ya.E., Ketris M.P. (2010) Geochemical and Mineralogical Indicators of Volcanogenic Products in Sedimentary Strata. Ekaterinburg, UrO RAN, 412 p. (In Russian)
- Yudovich Ya.E., Ketris M.P. (2011) Geochemical Indicators of Lithogenesis (Lithological Geochemistry). Syktyvkar, Geoprint Publ., 740 p. (In Russian)
- Yudovich Ya.E., Ketris M.P. (2014) Geochemistry of Manganese. Syktyvkar, IG Komi NTs UrO RAN, 540 p. (In Russian)
- Yudovich Ya.E., Ketris M.P. (2016) How to designate a Carbonate-Bearing rock? (From the practice experience). *Vestn. In-ta geol. Komi NTs UrO RAN*, **3**(255), 33-36. DOI: 10.19110/2221-1381-2016-3-33-36 (In Russian)
- Yudovich Ya.E., Ketris M.P., Nikulova N.Yu., Soin V.N. (2006) Sochi balls. *Vestn. In-ta geologii Komi NTs UrO RAN*, **3**(135), 7-14. (In Russian)
- Yudovich Ya.E., Ketris M.P., Rybina N.V. (2018a) Geochemistry of Titanium. Syktyvkar, IG Komi NTs UrO RAN, 436 p. (In Russian)
- Yudovich Ya.E., Ketris M.P., Rybina N.V. (2018b) Phosphorites and glauconite: the cause of paragenesis. *Vestn. In-ta geologii Komi NTs UrO RAN*, **11**(287), 43-47. DOI: 10.19110/2221-1381-2018-11-43-47 (In Russian)
- Yudovich Ya.E., Ketris M.P., Rybina N.V. (2019a) Lithochemistry of Phosphorites. *Ural. Geol. Zhurn.*, **3**, 1-86. (In Russian)
- Yudovich Ya.E., Ketris M.P., Rybina N.V. (2019b) Five Genetic Correlations of Phosphogenesis in the Sedimentary Shell. *Ural. Geol. Zhurn.*, **1**, 1-60. (In Russian)
- Yudovich Ya.E., Ketris M.P., Rybina N.V. (2020) Phosphorus in carbonate rocks. *Vestn. Geonauk*, **3**(303), 14-20. DOI: 10.19110/geov.2020.3.2 (In Russian)
- Yudovich Ya.E., Ketris M.P., Tereshko V.V., Rybina N.V. (2016) Essays on Lithochemistry of the Timan-Urals Region. Syktyvkar, IG Komi NTs UrO RAN, 236 p. (In Russian)
- Zanin Yu.N. (1975) Material Composition of Phosphate-bearing Weathering Crusts and Associated Phosphorite Deposits. Novosibirsk, Nauka Publ., 210 p. (In Russian)
- Zanin Yu.N., Ternovoi V.I. (1980) Geochemistry of phosphorus in the zone of weathering. *Geology of Apatite Deposits: Methods of Their Forecasting and Search*. Moscow, Nedra Publ., 24-26. (In Russian)