

УДК 577.17:553.641:631.856

## МИКРОЭЛЕМЕНТЫ В ФОСФАТНЫХ ПОРОДАХ СОФРОНОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ НА ПОЛЯРНОМ УРАЛЕ: ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ И ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА

© 2009 г. Ю. Н. Занин, А. Г. Замирайлова, В. Г. Эдер

*Институт нефтегазовой геологии и геофизики СО РАН**630090, г. Новосибирск, просп. акад. Коптюга, 3**E-mail: zaninyn@ipgg.nsc.ru*

Поступила в редакцию 02.06.2009 г.

Сравнительный анализ содержания микроэлементов в первично фосфатоносных палеозойских и вторичных гипергенных породах (кальциевофосфатные, алюмофосфатные и железифосфатные, включая охру фосфатную) Софроновского месторождения показал повышение содержания в последних Zn, As, Cd, Co и понижение Mo, V, Cr, Rb, Ta, а, относительно содержания фосфора, также и РЗЭ. При этом для кальциевофосфатных пород наиболее характерны повышенные содержания халькофильных элементов (Zn, Cd), для алюмофосфатных – литофильных (Sc, Ba, Sr, РЗЭ), для железифосфатных – сидерофильных (Ni, Co), но также и Zn. Содержание Zn в гипергенных кальциевофосфатных породах месторождения достигает весьма высоких значений (5900 г/т), что отвечает повышенным его содержаниям для аналогичных пород других регионов, и для этих образований данный элемент может считаться типоморфным. Экологическая оценка возможности использования фосфоритной муки на базе фосфоритов Софроновского месторождения в качестве удобрения показала, что для большинства элементов возможный срок их использования применительно к почвам юга Сибири составляет от сотен до десятков тысяч лет, и лишь для F – десятки лет.

Ключевые слова: *Полярный Урал, Софроновское месторождение, гипергенные фосфориты, микроэлементы, особенности распределения, экологическая оценка.*

### ВВЕДЕНИЕ

Софроновское месторождение, расположенное на Полярном Урале, к западу г. Лабытнанги, сформировано в процессе выветривания ордовикских первично-фосфатоносных пород. Оно характеризуется значительными запасами гипергенных фосфоритов высокого качества, пригодных для непосредственного использования в качестве фосфоритной муки и производства комплексных минеральных удобрений. Месторождение изучалось рядом геологов (Л.Я. Островский, В.И. Хохлов, А.А. Лукин и др.). По данным этих исследователей, палеозойские породы в районе месторождения снизу вверх подразделяются на терригенно-карбонатную малопайпудинскую свиту нижнего-среднего ордовика, преимущественно сланцевую продуктивную свиту верхнего ордовика и залегающую с тектоническим контактом (надвиг) в массе карбонатную пайпудинскую свиту, возраст которой определяется в интервале от нижнего силура до среднего девона [19]. Первичная фосфоритоносность связана с продуктивной и верхней частью малопайпудинской свиты, в составе которых наблюдается чередование тонких слоев и линз кремнистого, фосфатно-кремнистого, углеродисто-карбонатно-фосфатно-кварцевого, глинистого и известкового состава мощностью до 5–10 мм. Содержание пятиоксида

фосфора в фосфатсодержащих слоях составляет 5–7%, превышая в отдельных случаях 10%. Однако промышленно-значимыми на месторождении являются вторичные фосфориты, связанные с выветриванием первично-фосфатоносных пород. Зона выветривания, с которой связано формирование гипергенных фосфоритов месторождения, приурочена к тектоническому контакту пайпудинской свиты с нижележащими отложениями. На месторождении выделяется три участка развития гипергенных фосфоритов, представляющие линейно ориентированные карстовые залежи длиной до 2–2.5 км, шириной по верху 20–80 м и прослеживающиеся на глубину от нескольких десятков до 100–150 м. Разведанные запасы фосфоритов месторождения составляют 15.8 млн. т. с хорошими перспективами их существенного наращивания. Особенностью Софроновского месторождения является присутствие наряду с гипергенными фосфоритами также других групп фосфатсодержащих пород, включающих слабофосфатные материнские породы палеозоя и такие гипергенные образования, как алюмофосфаты, железифосфаты, фосфатные охры.

При этом наиболее детальная характеристика петрографических, минералогических и геохимических особенностей фосфатных пород месторождения была дана В.И. Силаевым [19]. В последней работе приведен широкий спектр содержания ми-

кроэлементов в фосфоритах и фосфатных породах по данным нейтронно-активационного (Au, Ag, U), атомно-абсорбционного (Cu, Zn, Pb), спектрально-количественного (Cd, B, F) и полуколичественного спектрального (для других рассматриваемых микроэлементов) методов анализа. Наше изучение геохимии пород месторождения имело два аспекта: расширение сведений по сравнительному анализу распределения микроэлементов в различных типах фосфатных образований, с одной стороны, и экологическая оценка гипергенных кальциевых фосфатов при использовании их в качестве фосфоритной муки – с другой.

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для настоящей работы использовалась коллекция фосфоритов, собранная на месторождении первым из авторов настоящей публикации. Аналитические работы заключались в определении химического состава пород рентгенофлуоресцентным методом на приборе CPM-25 ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , CaO, MgO, MnO,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) и методом “мокрой химии” ( $\text{CO}_2$ , F,  $\text{SO}_3$ ) и микрокомпонентов методами инструментального нейтронно-активационного анализа (La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Yb, Lu, Sb, Sc, Ta, Th, U), атомной абсорбции на приборе Perkin Elmer Zeeman HGA 600 (Cu, Zn, Pb, Co, Ni, Cr, V, Cd, Sr, Mo, Li, Rb, Cs) и рентгенофлуоресцентным (Ti, Ba, As, Y). Все анализы проведены в Аналитическом центре Института геологии и геофизики СО РАН (теперь – Институт геологии и минералогии РАН).

## АНАЛИТИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ И ЕГО ОБСУЖДЕНИЕ

Химический состав фосфатсодержащих пород и фосфоритов Софроневского месторождения приведен в табл. 1. Анализы сгруппированы по преобладающим минеральным компонентам пород месторождения, установленным В.И. Силаевым [19]: кальциевые фосфаты, алюмофосфаты, железозфосфаты, гидроксиды Fe, рассматриваемые как фосфатные охры. Такая последовательность формирования гипергенных фосфатных образований в процессах выветривания является типичной, хотя и редко доходит до формирования железозфосфатов [1, 2, 4, 5, 10, 23, 24, 26, 30, 33]. В таблице приведен также химический состав первично фосфатонесущих пород палеозоя. Спецификой кальциевых фосфатов палеозойских пород является весьма низкое содержание в них  $\text{CO}_2$ , составляющее 0.11% при среднем по изученным пробам содержании пятиокси фосфора в 6.68%. При пересчете на монофосфат содержание  $\text{P}_2\text{O}_5$  здесь приближается, с учетом изоморфных замещений, к 41%, а содержание  $\text{CO}_2$  составит 0.67%. По существующим представлени-

ям [31], кальциевый фосфат с содержанием  $\text{CO}_2$  менее 1% должен рассматриваться уже не как карбонатапатит, типичный для большинства фосфоритов, а как апатит. Мы объясняем весьма низкое содержание  $\text{CO}_2$  в палеозойских кальциевых фосфатах Софроневского месторождения как следствие выноса карбонат-иона из структуры первичного карбонатапатита в процессе катагенеза, как это было показано ранее для фосфоритов некоторых других регионов [15, 32].

Гипергенные кальциевофосфатные породы, являющиеся собственно фосфоритом, характеризуются на месторождении высоким содержанием пятиокси фосфора, приближающегося в некоторых случаях (табл.1, обр. С-52) к максимально возможному. Среднее содержание этого компонента по нашей выборке отвечает карстовым фосфоритам месторождения Обладжан на юге Сибири, которое превосходит по этому показателю другие месторождения этого региона [7]. Следует сказать, однако, что и гипергенные фосфориты Софроневского месторождения в среднем, по содержанию пятиокси фосфора, также уступают приводимым в таблице 1 значениям, являясь в целом типичными для гипергенных фосфоритов других регионов [19]. Содержание  $\text{CO}_2$  в гипергенных кальциевофосфатных породах по приводимой в таблице 1 выборке колеблется от 1.76 до 4.73% при среднем содержании 3.43% и среднем содержании фтора в 1.73%. Эти значения являются для гипергенных фосфоритов типичными, позволяя рассматривать слагающий их минерал в качестве карбонатфторапатита (франколита).

Алюмофосфатные образования на Софроневском месторождении представлены преимущественно вавеллитом и крандаллитом [19]. Судя по приведенным в указанной работе анализам, вавеллит на месторождении существенно преобладает над крандаллитом. Именно вавеллит рассматривается в качестве алюмофосфатного минерала в ряде других публикаций по алюмофосфатным породам Софроневского месторождения и Полярного Урала в целом [17, 21]. Вавеллит и крандаллит нередко присутствуют в гипергенных фосфоритах совместно, или по отдельности. Так, только крандаллит присутствует на Сарминском месторождении карстовых фосфоритов Прибайкалья [3]. В случаях совместного нахождения вавеллита и крандаллита, последний обычно формируется ранее развивающегося по нему вавеллита, как это наблюдается в алюмофосфатной зоне формации Боун Вели, Флорида [2], участке Курлан Белкинского месторождения в Южной Сибири [6], на одном из проявлений фосфоритов на Енисейском кряже [8]. Железофосфаты Софроневского месторождения имеют сложный состав [19], включая вивианит, фосфосидерит, уитморит, дюфренит, рокбриджит и ряд других. Проанализированные нами железозфосфат-

Таблица 1. Химический состав фосфоритов и фосфатсодержащих пород Софроновского месторождения (мас. %)

| № обр.                         | SiO <sub>2</sub> | TiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MnO   | MgO  | CaO   | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | Ппп   | Сумма | F      | CO <sub>2</sub> | S общ.  |
|--------------------------------|------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|------|-------|-------------------|------------------|-------------------------------|-------|-------|--------|-----------------|---------|
| Породы палеозоя                |                  |                  |                                |                                |       |      |       |                   |                  |                               |       |       |        |                 |         |
| C-55                           | 72.32            | 0.35             | 5.73                           | 1.31                           | <0.03 | 0.74 | 8.62  | <0.3              | 1.69             | 6.19                          | 2.86  | 99.84 | 0.46   | 0.11            | Не опр. |
| C-56                           | 72.07            | 0.35             | 6.11                           | 1.28                           | <0.03 | 0.79 | 8.44  | <0.3              | 1.79             | 6.07                          | 2.77  | 99.69 | 0.44   | 0.11            | Не опр. |
| C-57                           | 81.18            | 0.22             | 3.45                           | 1.26                           | <0.03 | 0.36 | 5.47  | <0.3              | 1.09             | 3.98                          | 2.62  | 99.62 | 0.26   | 0.11            | 0.11    |
| C-59                           | 77.45            | 0.30             | 5.39                           | 1.08                           | <0.03 | 0.73 | 6.30  | <0.3              | 1.68             | 4.27                          | 2.50  | 99.78 | 0.30   | Н.о.            | 0.10    |
| Ф-2-64                         | 54.21            | 0.23             | 5.24                           | 2.22                           | <0.03 | 0.82 | 19.25 | <0.3              | 1.56             | 12.91                         | 3.17  | 99.62 | Не опр | Не опр          | Не опр. |
| $\bar{X}$                      | 71.24            | 0.29             | 5.18                           | 1.43                           | <0.03 | 0.68 | 9.62  | <0.3              | 1.56             | 6.68                          | 2.78  | 99.71 | 0.36   | 0.11            | 0.05    |
| $\sigma_{n-1}$                 | 10.40            | 0.06             | 1.03                           | 0.25                           | 0     | 0.19 | 5.55  | 0                 | 0.28             | 3.62                          | 0.26  | 0.1   | 0.1    | 0               | 0.01    |
| Гипергенные кальциевые фосфаты |                  |                  |                                |                                |       |      |       |                   |                  |                               |       |       |        |                 |         |
| C-9                            | 3.73             | 0.08             | 1.75                           | 2.28                           | 0.29  | 0.57 | 50.13 | 1.27              | 0.52             | 31.51                         | 7.15  | 99.28 | 1.76   | 4.40            | Не опр. |
| C-11                           | 2.93             | 0.06             | 1.31                           | 1.71                           | 0.13  | 0.50 | 51.65 | 1.75              | 0.43             | 32.40                         | 6.99  | 99.86 | 1.84   | 4.73            | Не опр. |
| C-31                           | 4.65             | 0.08             | 1.68                           | 0.92                           | 0.05  | 0.53 | 51.05 | 1.14              | 0.46             | 32.51                         | 6.31  | 99.38 | Не опр | Не опр          | Не опр. |
| C-34                           | 3.55             | 0.05             | 1.16                           | 0.63                           | 0.04  | 0.43 | 53.19 | 1.24              | 0.33             | 34.12                         | 4.68  | 99.42 | 1.92   | 3.19            | Не опр. |
| C-52                           | 0.33             | <0.03            | 0.09                           | 0.19                           | <0.03 | 0.35 | 55.57 | 1.58              | 0.10             | 38.65                         | 3.01  | 99.86 | 1.84   | 1.76            | Не опр. |
| C-53                           | 2.08             | 0.04             | 0.81                           | 0.68                           | 0.04  | 0.41 | 53.63 | 1.58              | 0.21             | 36.15                         | 4.10  | 99.82 | Не опр | Не опр          | Не опр. |
| C-74                           | 21.86            | 0.30             | 4.77                           | 3.37                           | 0.27  | 0.76 | 36.22 | 1.42              | 0.82             | 22.82                         | 6.46  | 99.06 | 1.28   | 3.08            | Не опр. |
| $\bar{X}$                      | 5.59             | 0.1              | 1.65                           | 1.40                           | 0.12  | 0.51 | 50.21 | 1.36              | 0.41             | 32.59                         | 5.53  | 99.68 | 1.73   | 3.43            | 0       |
| $\sigma_{n-1}$                 | 7.31             | 0.09             | 1.48                           | 1.12                           | 0.11  | 0.13 | 6.43  | 0.27              | 0.23             | 4.97                          | 1.60  | 0.29  | 0.23   | 1.18            | 0       |
| Алюмофосфаты                   |                  |                  |                                |                                |       |      |       |                   |                  |                               |       |       |        |                 |         |
| C-39                           | 16.80            | 0.22             | 30.63                          | 1.15                           | <0.03 | 0.32 | 1.64  | <0.3              | 1.29             | 25.57                         | 22.09 | 99.71 | 0.34   | 0.22            | 0.26    |
| C-40                           | 8.70             | 0.21             | 34.78                          | 1.18                           | <0.03 | 0.29 | 0.86  | <0.3              | 1.26             | 27.57                         | 24.79 | 99.63 | 0.60   | 0.11            | Не опр. |
| C-41                           | 10.74            | 0.19             | 35.24                          | 0.83                           | <0.03 | 0.27 | 0.72  | 0.40              | 1.14             | 25.72                         | 24.50 | 99.75 | 0.24   | 0.11            | 0.16    |
| C-42                           | 10.18            | 0.24             | 30.82                          | 2.04                           | <0.03 | 0.18 | 5.15  | <0.3              | 0.98             | 27.92                         | 22.15 | 99.68 | 0.22   | 0.33            | Не опр. |

Таблица 1. Окончание

| 1              | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     | 7    | 8    | 9    | 10   | 11    | 12    | 13     | 14      | 15      | 16      |
|----------------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|------|------|-------|-------|--------|---------|---------|---------|
| Алюмофосфаты   |       |       |       |       |       |      |      |      |      |       |       |        |         |         |         |
| ТФ-14-А        | 3.95  | 0.12  | 35.08 | 0.59  | <0.03 | 0.18 | 0.83 | <0.3 | 0.69 | 31.64 | 26.39 | 99.30  | Не опр. | Не опр. | Не опр. |
| $\bar{X}$      | 10.06 | 0.20  | 33.31 | 1.16  | <0.03 | 0.25 | 1.84 | <0.3 | 1.05 | 27.68 | 23.98 | 99.61  | 0.35    | 0.19    | 0.08    |
| $\sigma_{n-1}$ | 4.61  | 0.05  | 2.37  | 0.55  | 0     | 0.06 | 1.89 | 0    | 0.23 | 2.45  | 1.85  | 0.18   | 0.17    | 0.10    | 0.12    |
| Железофосфаты  |       |       |       |       |       |      |      |      |      |       |       |        |         |         |         |
| С-44-К         | 0.94  | <0.03 | 0.43  | 44.34 | 0.71  | <0.1 | 2.60 | 2.04 | 0.35 | 28.48 | 21.25 | 101.13 | 0.12    | 0.11    | 0.22    |
| С-45           | 1.56  | 0.04  | 1.25  | 47.44 | 0.30  | <0.1 | 2.26 | 1.72 | 0.26 | 25.54 | 19.67 | 100.05 | 0.14    | 0.11    | Не опр. |
| С-46           | 1.01  | 0.042 | 0.48  | 44.89 | 0.35  | <0.1 | 2.49 | 1.37 | 0.22 | 27.74 | 20.49 | 99.09  | 0.12    | 0.11    | Не опр. |
| С-50           | 0.96  | 0.03  | 2.94  | 30.33 | 0.07  | <0.1 | 1.38 | 1.41 | 0.18 | 27.21 | 20.01 | 100.52 | Не опр  | Не опр  | Не опр. |
| $\bar{X}$      | 1.12  | 0.035 | 1.27  | 41.75 | 0.36  | <0.1 | 2.18 | 1.63 | 0.25 | 27.24 | 20.35 | 99.95  | 0.13    | 0.11    | 0.07    |
| $\sigma_{n-1}$ | 0.29  | 0.005 | 1.17  | 7.73  | 0.26  | 0    | 0.55 | 0.31 | 0.07 | 1.25  | 0.68  | 0.61   | 0.01    | 0       | 0.13    |
| Охра фосфатная |       |       |       |       |       |      |      |      |      |       |       |        |         |         |         |
| С-49           | 3.03  | 0.12  | 2.55  | 66.85 | 0.29  | 0.30 | 1.24 | 2.32 | 0.47 | 8.67  | 13.25 | 98.69  | Не опр. | Не опр. | Не опр. |

Примечание:  $\bar{X}$  – среднее арифметическое,  $\sigma_{n-1}$  – среднеквадратичное (стандартное) отклонение.

ные породы (табл. 1) по составу наиболее близки к роджбриджиту. Для пород этой группы отмечается наиболее низкое содержание нефосфатной примеси. Наконец, в самостоятельную группу мы выделили фосфатную охру, в массе сложенную, несомненно, свободными гидроксидами железа (содержание  $Fe_2O_3 = 66.85\%$ , табл. 1) при достаточно высоком (8.67%) содержании пятиокси фосфора.

Характеризуя макрокомпонентный состав гипергенных фосфатсодержащих пород Софроновского месторождения в целом, следует отметить высокое содержание во всех типах (за исключением фосфатной охры) пятиокси фосфора, составляющее, по нашим данным, 27.24–32.59%. При этом наблюдается весьма четкая дифференциация пород по составу. Так, в гипергенных кальциевых фосфатах средние содержания  $Al_2O_3$  (1.65) и  $Fe_2O_3$  (1.40) следует рассматривать как весьма низкие. В алюмофосфатной породе, в свою очередь, среднее содержание  $Fe_2O_3$  составляет 1.16%,  $CaO$  – 1.84%, в железофосфатной –  $CaO$  – 2.18%,  $Al_2O_3$  – 1.27%. В охре фосфатной  $CaO$  – 1.24%,  $Al_2O_3$  – 2.55%. В то же время, постоянное присутствие кальция в алюмо- и железофосфатах позволяет допускать здесь присутствие некоторого количества кальциевых или алюмокальциевых фосфатов. Устанавливаемая на месторождении зональность распределения различных типов фосфатных пород по профилю (интенсивности) выветривания от первичных пород к кальциевым фосфатам и далее – к алюмофосфатам, железофосфатам и на заключительной стадии – к гидроксидам железа следует рассматривать как типовую [19].

Содержание ряда микроэлементов (за исключением редкоземельных) в фосфоритах и фосфатных породах Софроновского месторождения приведено в табл. 2. Как видно из таблицы, во всех типах гипергенных пород содержание таких элементов, как молибден, ванадий, хром, рубидий, тантал понижено, по сравнению с породами палеозоя, а содержание цинка, мышьяка, кадмия, кобальта – повышено. В гипергенных кальцевофосфатных породах понижено также содержание стронция, меди, бария, иттрия, скандия, но в алюмофосфатных породах содержание этих элементов вновь возрастает. В этой связи, в первую очередь должен быть отмечен скандий, среднее содержание которого в алюмофосфатах достигает рекордного для всех типов пород значения (385 г/т). С другой стороны, в алюмофосфатных породах наблюдается наиболее низкое для всех гипергенных образований содержание цинка (174 г/т). Таким образом, в гипергенных породах понижено содержание главным образом литофильных элементов (за исключением молибдена) и повышено содержание халькофильных и сидерофильных. Для гипергенных кальциевых фосфатов должно быть отмечено весьма высокое среднее содержание кадмия (45 г/т) при колебаниях от 1 до 140 г/т.

Таблица 2. Микроэлементный состав фосфоритов и фосфатсодержащих пород Софроновского месторождения (г/т)

| № образца                      | Халькофильные элементы |      |       |      |      |      |     | Литофильные элементы |      |      |      |     |     |      |       |      |      |      | Сидеро-фильные элементы |      |      |  |  |
|--------------------------------|------------------------|------|-------|------|------|------|-----|----------------------|------|------|------|-----|-----|------|-------|------|------|------|-------------------------|------|------|--|--|
|                                | Cu                     | Zn   | Pb    | Mo   | As   | Sb   | Cd  | V                    | Cr   | Sr   | Ba   | Rb  | Cs  | Li   | Y     | Sc   | Ta   | Th   | U                       | Co   | Ni   |  |  |
| 1                              | 2                      | 3    | 4     | 5    | 6    | 7    | 8   | 9                    | 10   | 11   | 12   | 13  | 14  | 15   | 16    | 17   | 18   | 19   | 20                      | 21   | 22   |  |  |
| C8-55<br>C-56<br>C-57<br>C-59  | 45                     | 110  | 40    | 12   | 3.4  | 1.3  | 1   | 280                  | 140  | 150  | 220  | 570 | 1   | 15   | 33.3  | 8.8  | 0.52 | 5.2  | 6.5                     | 17   | 63   |  |  |
|                                | 29                     | 66   | 40    | 12   | 1    | 1.6  | 1   | 40                   | 150  | 130  | 170  | 56  | 1   | 15   | 42.2  | 9.1  | 0.47 | 5.1  | 8.2                     | 17   | 40   |  |  |
|                                | 29                     | 40   | 30    | 12   | <1   | 1    | 1   | 160                  | 240  | 91   | 120  | 430 | 1   | 7    | 19.5  | 5.6  | 0.32 | 3.4  | 5.0                     | 13   | 43   |  |  |
|                                | 24                     | 70   | 40    | 31   | 2.6  | 0.8  | 1   | 260                  | 150  | 81   | 160  | 70  | 1   | 16   | 18.6  | 7.3  | 0.41 | 4.4  | 5.2                     | 17   | 43   |  |  |
| Ф-2-64                         | 120                    | 120  | 40    | 5    | 9    | 1    | 1   | 140                  | 100  | 310  | 210  | 52  | 5   | 15   | 40.2  | 7.9  | 0.34 | 5.1  | 7.4                     | 17   | 76   |  |  |
| $\bar{X}$                      | 49.4                   | 83   | 38    | 14.4 | 3.4  | 1.14 | 1   | 176                  | 156  | 152  | 176  | 236 | 1.8 | 13.6 | 30.76 | 7.74 | 0.42 | 4.64 | 6.46                    | 16.2 | 53   |  |  |
| $\sigma_{n-1}$                 | 4.0                    | 32.6 | 4.47  | 9.76 | 3.3  | 0.31 | 0   | 92                   | 51   | 92.5 | 40.4 | 246 | 1.6 | 3.71 | 11.19 | 1.39 | 0.10 | 0.76 | 1.38                    | 1.79 | 15.8 |  |  |
| Гипергенные кальциевые фосфаты |                        |      |       |      |      |      |     |                      |      |      |      |     |     |      |       |      |      |      |                         |      |      |  |  |
| C-9                            | 29                     | 1200 | 62    | 10   | 4.7  | 2.3  | 1   | 50                   | 8    | 130  | <30  | 26  | 1   | 14   | 30    | 4.7  | 0.10 | 1.7  | 12.8                    | 46   | 250  |  |  |
| C-11                           | 29                     | 1100 | 53    | 10   | 6.7  | -    | 8   | 20                   | 8    | 130  | <30  | 19  | 1   | 11   | 13.2  | 2.7  | 0.07 | 2    | 17                      | 37   | 150  |  |  |
| C-31                           | 41                     | 2200 | 48    | 18   | He   | He   | 24  | 28                   | 210  | 41   | 250  | 30  | 4   | He   | He    | He   | He   | He   | He                      | 27   | 76   |  |  |
| C-34                           | 18                     | 1300 | 53    | 10   | опр. | опр. | 15  | 35                   | 47   | 28   | <30  | 19  | 1   | опр. | опр.  | опр. | опр. | опр. | опр.                    | 28   | 87   |  |  |
| C-52                           | 440                    | 5900 | 71    | 11   | 3.4  | 0.8  | 140 | 40                   | 32   | 56   | <30  | 9   | 1   | 14   | 8     | 2.5  | 0.09 | 1.4  | <0.6                    | 28   | 87   |  |  |
| C-53                           | 330                    | 4600 | 49    | 8    | -    | 0.8  | 140 | 40                   | 32   | 56   | <30  | 9   | 1   | 8    | -     | 0.32 | 0.01 | <2   | 5.2                     | 28   | 49   |  |  |
| C-74                           | 240                    | 2800 | 53    | 5    | He   | He   | 89  | 45                   | 210  | 66   | 250  | 20  | 1   | He   | He    | He   | He   | He   | He                      | 24   | 67   |  |  |
| $\bar{X}$                      | 161                    | 2729 | 55.67 | 10.3 | опр. | опр. | 35  | 70                   | 71   | 130  | 310  | 35  | 3   | опр. | опр.  | опр. | опр. | опр. | опр.                    | 43   | 180  |  |  |
| $\sigma_{n-1}$                 | 174                    | 186  | 8.16  | 3.9  | 4.2  | 1.6  | 45  | 41                   | 83.7 | 83   | 133  | 23  | 1.7 | 12.6 | 24.3  | 4    | 0.1  | 1.9  | 9.52                    | 33.3 | 123  |  |  |
|                                |                        |      |       |      | 1.4  | 0.46 | 51  | 16                   | 8.90 | 46   | 130  | 8.5 | 1.2 | 3.1  | 17.2  | 3.6  | 0.08 | 0.34 | 6.54                    | 8.67 | 73   |  |  |
| Алюмофосфаты                   |                        |      |       |      |      |      |     |                      |      |      |      |     |     |      |       |      |      |      |                         |      |      |  |  |
| C-39                           | 25                     | 460  | 3     | 5    | 1.4  | 1.8  | 2   | 5                    | 39   | 210  | 490  | 0   | 1   | 8    | 10.7  | 940  | 0.32 | 3.5  | 11                      | 37   | 34   |  |  |
| C-40                           | 28                     | 61   | 3     | 5    | 4    | 1.3  | 2   | 5                    | 39   | 28   | 160  | 5   | 1   | 4    | 36.8  | 941  | 0.32 | 7.9  | 4.6                     | 13   | 25   |  |  |
| C-41                           | 50                     | 120  | 3     | 5    | 7.5  | 1    | 2   | 5                    | 39   | 53   | 1220 | 5   | 1   | 6    | 39.2  | 13.5 | 0.29 | 5.2  | 11                      | 11   | 83   |  |  |
| C-42                           | 19                     | 120  | 8     | 5    | 18.2 | 2.9  | 2   | 9                    | 79   | 450  | 450  | 6   | 1   | 9    | 44.2  | 12.7 | 0.28 | 6.2  | 15                      | 35   | 63   |  |  |
| ТФ-14А                         | 25                     | 110  | 5     | 5    | 0.92 | He   | 2   | 9                    | 39   | 56   | 620  | 7   | 1   | 5    | 52.4  | 16.2 | 0.17 | 3.3  | 7.1                     | 34   | 26   |  |  |
| $\bar{X}$                      | 29                     | 174  | 4.4   | 5    | 6.40 | 1.75 | 2   | 6.6                  | 39.8 | 159  | 588  | 4.6 | 1   | 6.4  | 36.7  | 385  | 0.28 | 5.2  | 9.7                     | 26   | 46   |  |  |
| $\sigma_{n-1}$                 | 12                     | 16   | 2.2   | 0    | 7.1  | 0.83 | 2   | 2.2                  | 26.9 | 178  | 391  | 2.7 | 0   | 2.1  | 15.7  | 50.7 | 0.06 | 1.9  | 4                       | 13   | 25.7 |  |  |



Таблица 2. Окончание

| 1              | 2    | 3    | 4  | 5   | 6          | 7          | 8    | 9    | 10   | 11   | 12         | 13   | 14 | 15         | 16         | 17         | 18         | 19         | 20         | 21  | 22  |
|----------------|------|------|----|-----|------------|------------|------|------|------|------|------------|------|----|------------|------------|------------|------------|------------|------------|-----|-----|
| Железофосфаты  |      |      |    |     |            |            |      |      |      |      |            |      |    |            |            |            |            |            |            |     |     |
| C-44-3         | 8    | 5100 | 30 | 10  | <1         | <1         | 8    | 30   | 95   | 22   | He<br>опр. | 20   | 1  | 14         | 3.1        | 0.46       | <0.03      | <2         | <4         | 440 | 800 |
| C-44-K         | 5    | 3299 | 30 | 5   | <1         | <1         | 47   | 30   | 57   | 130  | 180        | 10   | 1  | 8          | 7.55       | 0.7        | <0.01      | <2         | <4         | 310 | 560 |
| C-45           | 9    | 3100 | 30 | 5   | 50         | 5.8        | 11   | 160  | 140  | 140  | 740        | 20   | 1  | 8          | 17.1       | 2.47       | 0.036      | <2         | 6          | 230 | 170 |
| C-46           | 18   | 3800 | 30 | 5   | <1         | 5.7        | 15   | 100  | 110  | 91   | 740        | 90   | 1  | 13         | 11.9       | 1.5        | 0.04       | <2         | 9          | 180 | 230 |
| C-50           | 22   | 710  | 30 | 3   | He<br>опр. | He<br>опр. | 9    | 91   | 75   | 41   | 310        | 54   | 1  | He<br>опр. | He<br>опр. | He<br>опр. | He<br>опр. | He<br>опр. | He<br>опр. | 56  | 48  |
| $\bar{X}$      | 12.4 | 3202 | 30 | 5.6 | 13.2       | 3.37       | 18   | 82.2 | 95.4 | 85   | 492        | 38.8 | 1  | 10.7       | 9.8        | 1.28       | 0.03       | <2         | 5.7        | 243 | 362 |
| $\sigma_{n-1}$ | 7.2  | 1596 | 0  | 2.6 | 24.5       | 2.74       | 16.5 | 54.5 | 32   | 52.4 | 291        | 36   | 0  | 3.2        | 6.0        | 0.91       | 0.01       | 0          | 2.4        | 143 | 310 |
| Охра фосфатная |      |      |    |     |            |            |      |      |      |      |            |      |    |            |            |            |            |            |            |     |     |
| C-49           | 28   | 5900 | 48 | 3   | He<br>опр. | He<br>опр. | 31   | 150  | 110  | 41   | 250        | 34   | 2  | He<br>опр. | He<br>опр. | He<br>опр. | He<br>опр. | He<br>опр. | He<br>опр. | 420 | 980 |

Особое внимание к кадмию связывается с тем обстоятельством, что этот элемент в фосфоритах рассматривается как наиболее экологически опасный. Кадмий в фосфоритах может входить в структуру осадочного апатита, замещая кальций [29], может быть связан с органическим веществом или со сфалеритом. Наиболее высокие, известные до сих пор, содержания кадмия в фосфоритах (200 г/т) указывались для миоценовых фосфоритов формации Монтеррей Калифорнии [22], где кадмий мог быть связан именно с органическим веществом, которым эти фосфориты обогащены. Повышенное содержание кадмия (до 44 г/т) отмечено в фосфоритах куонамской формации нижнего-среднего кембрия Сибирской платформы, где содержание этого элемента четко коррелируется с содержанием цинка, т.е. со сфалеритом [14]. До 45–64 г/т достигает содержание кадмия в гипергенных фосфоритах Сейбинского месторождения юга Сибири [11]. Весьма высокое содержание кадмия, до 109 г/т, по нашим определениям [14], отмечено в эоценовых фосфоритах месторождения Таиба в Сенегале, что соответствует литературным данным [25]. Как видно, в гипергенных кальцевофосфатных породах Софроновского месторождения, где нет оснований предполагать присутствие органического вещества или сульфидов, содержание кадмия достигает наиболее высоких значений там, где этот элемент связан непосредственно с кальцевофосфатным минералом (карбонатфторапатитом). В кальцевофосфатных породах, по сравнению с другими гипергенными образованиями, наряду с Cd, существенно повышено также содержание Cu, Pb, отчасти U, лишь в алюмофосфатах оно находится примерно на том же уровне. Для алюмофосфатных пород характерно наиболее низкое для гипергенных образований месторождения содержание Zn (174), Pb (4.4), Cd (2), V (6.6), Cr (39.8) и наиболее высокое – Sr (159), Ba (588), Sc (385). Близкая картина наблюдается в алюмокальциевых фосфатах Сенегала, в которых, по сравнению с кальциевыми фосфатами, повышено содержание Sr и Ba и понижено – Zn, Cd, V [28]. Что касается железофосфатов, то из числа халькофильных элементов высоких значений в них достигает Zn (3202 г/т), V (82.2 г/т), Rb (38.8 г/т), Co (243 г/т), Ni (362 г/т). В охре фосфатной максимальных значений достигает содержание Co (320 г/т), Ni (980 г/т), а также V (150 г/т), Cr (110 г/т) и Zn (5900 г/т). Как видно из приведенных данных, наиболее характерным для кальцевокарбонатных пород является содержание халькофильных, для алюмофосфатов – литофильных и для железофосфатов и фосфатной охры – прежде всего сидерофильных (Co, Ni), но также некоторые литофильных (V, Cr) элементов и, по крайней мере, один халькофильный элемент (Zn). При этом высоких содержаний в группе сидерофильных элементов достигает Ni, среди халькофильных – Zn,

Таблица 3. Редкоземельные элементы в фосфоритах и фосфатсодержащих породах Софроновского месторождения (г/т)

| № обр.                         | La   | Ce   | Nd     | Sm   | Eu   | Gd   | Tb   | Yb   | Lu   | Сумма РЗЭ | Сумма легких РЗЭ (La-Sm) | Сумма средних+тяжелых РЗЭ (Eu-Lu) | Отношение легких РЗЭ к средним + тяжелым РЗЭ | Отношение суммы РЗЭ к $P_2O_5$ | Ce/Ce* | Eu/Eu* |
|--------------------------------|------|------|--------|------|------|------|------|------|------|-----------|--------------------------|-----------------------------------|----------------------------------------------|--------------------------------|--------|--------|
| 1                              | 2    | 3    | 4      | 5    | 6    | 7    | 8    | 9    | 10   | 11        | 12                       | 13                                | 14                                           | 15                             | 16     | 17     |
| Породы палеозоя                |      |      |        |      |      |      |      |      |      |           |                          |                                   |                                              |                                |        |        |
| C-55                           | 19   | 39   | 18     | 3.7  | 1.07 | 3.9  | 0.63 | 2    | 0.30 | 87.6      | 79.7                     | 7.9                               | 10.89                                        | 14.15 <sup>-4</sup>            | 1.00   | 1.20   |
| C-56                           | 17.2 | 35   | 17     | 4.2  | 1.19 | 5    | 0.79 | 3.2  | 0.43 | 84.01     | 73.4                     | 10.61                             | 6.92                                         | 13.84 <sup>-4</sup>            | 0.97   | 1.10   |
| C-57                           | 14.1 | 23   | 10     | 2.4  | 0.68 | 2.7  | 0.49 | 1.72 | 0.24 | 55.33     | 49.5                     | 5.83                              | 8.49                                         | 13.90 <sup>-4</sup>            | 0.91   | 1.13   |
| C-59                           | 14   | 27   | 12     | 3.1  | 0.72 | 3.4  | 0.59 | 1.8  | 0.23 | 62.84     | 56.1                     | 6.74                              | 8.32                                         | 14.72 <sup>-4</sup>            | 0.99   | 0.94   |
| Ф-2-64                         | 35   | 76   | 40     | 8.5  | 1.66 | 8.0  | 1.2  | 3.2  | 0.46 | 174.02    | 159.5                    | 14.52                             | 15.68                                        | 13.48 <sup>-4</sup>            | 0.99   | 0.86   |
| $\bar{X}$                      | 19.9 | 40   | 19.4   | 4.4  | 1.06 | 4.6  | 0.74 | 2.38 | 0.33 | 92.76     | 83.7                     | 9.11                              | 9.18                                         | 14.02 <sup>-4</sup>            | 0.97   | 1.05   |
| $\sigma_{n-1}$                 | 8.7  | 21   | 12 2.4 |      | 0.40 | 2.08 | 0.28 | 0.75 | 0.11 | 47.44     | 44.16                    | 3.51                              | 3.45                                         | 0.46                           | 0.04   | 0.14   |
| Гипергенные кальциевые фосфаты |      |      |        |      |      |      |      |      |      |           |                          |                                   |                                              |                                |        |        |
| C-9                            | 21   | 35   | 19     | 4.5  | 1.27 | 5    | 0.8  | 2.7  | 0.40 | 89.67     | 79.5                     | 10.17                             | 7.82                                         | 2.85 <sup>-4</sup>             | 0.83   | 1.14   |
| C-11                           | 13.4 | 26   | 13     | 2.9  | 0.68 | 3    | 0.49 | 1.3  | 0.19 | 60.96     | 55.3                     | 5.66                              | 9.77                                         | 1.88 <sup>-4</sup>             | 0.94   | 0.98   |
| C-34                           | 10.2 | 19   | 9      | 2    | 0.49 | 1.9  | 0.32 | 0.75 | 0.10 | 43.76     | 40.2                     | 3.56                              | 11.29                                        | 1.28 <sup>-4</sup>             | 0.94   | 1.08   |
| C-52                           | 0.5  | 1.3  | <2     | 0.24 | 0.08 | 0.3  | 0.05 | 0.21 | 0.03 | 47.1      | 4.04                     | 0.67                              | 6.03                                         | 0.12 <sup>-4</sup>             | –      | 1.25   |
| C-74                           | 24   | 46   | 25     | 6    | 1.65 | 6.9  | 1.2  | 4.1  | 0.60 | 105.45    | 101                      | 14.45                             | 6.98                                         | 5.06 <sup>-4</sup>             | 0.89   | 1.09   |
| $\bar{X}$                      | 13.8 | 25.5 | 13.6   | 3.13 | 0.83 | 3.4  | 0.57 | 1.81 | 0.26 | 69.90     | 56.03                    | 6.87                              | 8.16                                         | 2.24 <sup>-4</sup>             | 0.90   | 1.11   |
| $\sigma_{n-1}$                 | 9.3  | 16.9 | 8.9    | 2.22 | 0.63 | 2.6  | 0.44 | 1.58 | 0.23 | 27.09     | 37.17                    | 5.46                              | 2.13                                         | 1.86                           | 0.05   | 0.1    |
| Алюмофосфаты                   |      |      |        |      |      |      |      |      |      |           |                          |                                   |                                              |                                |        |        |
| C-39                           | 20   | 42   | 21     | 4.4  | 1.05 | 4.0  | 0.57 | 1.78 | 0.27 | 95.07     | 87.4                     | 7.67                              | 11.39                                        | 3.72 <sup>-4</sup>             | 0.97   | 1.07   |
| C-40                           | 26   | 36   | 12     | 2.2  | 0.54 | 2.2  | 0.35 | 1.0  | 0.13 | 80.42     | 76.2                     | 4.22                              | 18.06                                        | 2.92 <sup>-4</sup>             | 0.91   | 1.05   |
| C-41                           | 24   | 45   | 23     | 5.4  | 1.4  | 5.7  | 0.91 | 2.9  | 0.45 | 108.76    | 97.4                     | 11.36                             | 8.57                                         | 4.23 <sup>-4</sup>             | 0.91   | 1.08   |

Таблица 3. Окончание

| 1              | 2   | 3    | 4    | 5     | 6    | 7    | 8    | 9    | 10   | 11     | 12    | 13    | 14    | 15                  | 16   | 17   |
|----------------|-----|------|------|-------|------|------|------|------|------|--------|-------|-------|-------|---------------------|------|------|
| Алюмофосфаты   |     |      |      |       |      |      |      |      |      |        |       |       |       |                     |      |      |
| C-42           | 101 | 150  | 95   | 16    | 3.36 | 13   | 1.8  | 2.1  | 0.23 | 382.49 | 362   | 20.49 | 17.67 | 13.70 <sup>-4</sup> | 0.73 | 1.0  |
| ТФ-14А         | 34  | 58   | 26   | 5.9   | 1.92 | 6.8  | 1.19 | 2.8  | 0.39 | 137    | 123.9 | 13.1  | 9.46  | 4.33 <sup>-4</sup>  | 0.92 | 1.28 |
| $\bar{X}$      | 41  | 66   | 35.4 | 6.8   | 1.65 | 6.34 | 0.96 | 2.12 | 0.29 | 160.75 | 149.0 | 11.37 | 13.13 | 5.60 <sup>-4</sup>  | 0.89 | 1.1  |
| $\sigma_{n-1}$ | 34  | 47.5 | 34   | 5.3   | 1.08 | 4.11 | 0.57 | 0.78 | 0.13 | 125.7  | 120.2 | 6.14  | 4.53  | 4.46 <sup>-4</sup>  | 0.09 | 0.11 |
| Железофосфаты  |     |      |      |       |      |      |      |      |      |        |       |       |       |                     |      |      |
| C-44-К         | 7   | 12   | Н.о. | 1.4   | 0.37 | 1.4  | 0.2  | 0.4  | Н.о. | 22.77  | 20.4  | 2.37  | 8.61  | 0.80 <sup>-4</sup>  | –    | 1.13 |
| C-44-3         | 1.4 | <5   | <5   | 0.4   | 0.08 | Н.о. | <0.3 | 0.4  | Н.о. | 12.58  | 11.8  | 0.78  | 15.13 | –                   | –    | –    |
| C-45           | 5   | 11   | 6    | 1.75  | 0.61 | 2.1  | 0.38 | 1.2  | 0.18 | 28.22  | 23.75 | 4.47  | 5.31  | 1.10 <sup>-4</sup>  | 0.95 | 1.34 |
| C-46           | 3   | 8    | <7   | 1.2   | 0.38 | 1.4  | 0.25 | 1.0  | 0.15 | 22.38  | 19.2  | 3.18  | 6.04  | 0.81 <sup>-4</sup>  | 0.75 | 1.24 |
| $\bar{X}$      | 4.1 | 9    | 4.5  | 11.87 | 0.36 | 1.2  | 0.28 | 0.75 | 0.08 | 21.45  | 18.79 | 2.7   | 8.77  | 0.90 <sup>-4</sup>  | 0.85 | 1.24 |
| $\sigma_{n-1}$ | 2.4 | 3.2  | 3.1  | 0.57  | 0.22 | 0.9  | 0.08 | 0.4  | 0.1  | 6.51   | 1.54  | 1.54  | 4.47  | 0.17 <sup>-4</sup>  | 0.14 | 0.10 |

среди литофильных – Ва. Сидерофильные элементы (Ni, Co, а также иногда включаемый в эту группу As) имеют узкий предел распространения, характеризуя лишь железистые фосфаты, как этого и можно было ожидать. Среди халькофильных элементов должно быть отмечено также повышенное содержание Cd в гипергенных кальциевых фосфатах. Для группы литофильных элементов характерно невысокое содержание урана во всех типах пород, включая кальциевофосфатные, где оно составило 9.52 г/т при максимальном содержании – 17 г/т. В гипергенных фосфоритах большинства месторождений мира содержание урана составляет десятки, а нередко и сотни г/т [13], и среднее его содержание на Софроновском месторождении следует рассматривать как низкое. Низкая концентрация урана (9.7 г/т) в алюмофосфатных породах, содержащих повышенное количество Ca (обр. C-42) показывает, что этот элемент связан здесь с кальциевыми фосфатами, а не с алюмокальциевыми, т.к. для последнего характерно существенно повышенное его содержание [10, 27 и др.]. Наиболее низким содержанием урана (5.7 г/т) характеризуются железозамененные фосфаты. Сравнение содержаний рассмотренных выше микроэлементов в фосфоритах Софроновского месторождения с карстовыми фосфоритами юга Сибири [4, 9, 11, 14] показывает существенно более низкое содержание в первых из них урана, стронция, бария, ванадия, хрома, мышьяка и более высокое – кадмия, цинка, молибдена, рубидия, иттрия, кобальта. При этом содержание кадмия в обоих случаях, по частным пробам, весьма неравномерное, а цинка, в целом, – достаточно высокое и в карстовых фосфоритах юга Сибири, где иногда достигает 2500 г/т. В группе редкоземельных элементов (табл. 3) обращает на себя внимание их пониженное абсолютное и относительное (применительно к концентрации пятиокси фосфора) суммарное содержание в гипергенных кальциевофосфатных породах по отношению к морским палеозойским, а затем, возрастание того и другого показателя в алюмофосфатах, что является, очевидно, общим правилом [4, 5, 12]. Наиболее низкое содержание РЗЭ, как и урана, наблюдается в железозамененных фосфатах (табл. 2, 3). В то же время отношение суммы легких РЗЭ (La, Ce, Nd, Sm) к сумме средних и тяжелых (Eu, Gd, Tb, Yb, Lu) в морских и гипергенных породах близко – 8.16–9.18 г/т, за исключением алюмофосфатов, где оно несколько повышено (13.13 г/т). Как видно, существенное различие общего содержания РЗЭ в морских и гипергенных фосфатных породах принципиально не сказалось на соотношении содержаний их главных групп. Среднее значение этого показателя для гипергенных фосфоритов, сформированных в областях развития осадочных пород, включая карстовые фосфориты юга Сибири, составило 10,13 г/т, т.е. величина эта весьма стабильна.



**Таблица 4.** Принимаемые предельно-допустимые концентрации экологически-опасных компонентов в почвах

| Класс опасности<br>(СанПиН 2.1.7. 1287-03) | Элемент | ПДК, г/т<br>(Госкомприрода СССР, постановление<br>№ 02-2333-от 10.12.90, [20])* | ПДК, г/т, принятая в работе. В<br>скобках – норматив, принятый в<br>Нидерландах, превышение<br>которого не рекомендуется** |
|--------------------------------------------|---------|---------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1                                          | 2       | 3                                                                               | 4                                                                                                                          |
| 1                                          | As      | 2 (2–10)                                                                        | 20 (30)                                                                                                                    |
| 1                                          | Cd      | (0.5–2.0)                                                                       | 3 (5)                                                                                                                      |
| 1                                          | Hg      | 2.1                                                                             | 2.1 (2)                                                                                                                    |
| 1                                          | Pb      | 32                                                                              | 32 (150)                                                                                                                   |
| 1                                          | Pb + Hg | 20 + 1                                                                          | 20 + 1                                                                                                                     |
| 1                                          | Zn      | 100 (55–220)                                                                    | 300 (500)                                                                                                                  |
| 1                                          | F       | Не определено                                                                   | 500                                                                                                                        |
| 2                                          | B       | Не определено                                                                   | 100                                                                                                                        |
| 2                                          | Co      | Не определено                                                                   | 50                                                                                                                         |
| 2                                          | Ni      | 85 (20–80)                                                                      | 50 (100)                                                                                                                   |
| 2                                          | Mo      | Не определено                                                                   | 5                                                                                                                          |
| 2                                          | Cu      | 55 (33–132)                                                                     | 100 (100)                                                                                                                  |
| 2                                          | Sb      | 4.5                                                                             | 4.5                                                                                                                        |
| 2                                          | Cr      | 6                                                                               | 100 (250)                                                                                                                  |
| 3                                          | V       | 150                                                                             | 150                                                                                                                        |
| 3                                          | Mn      | 1500                                                                            | 1500                                                                                                                       |

Примечание. \*В скобках приведены ориентировочные допустимые концентрации; \*\*Л.П. Капелькина, [16].

#### ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ФОСФОРИТОВ СОФРОНОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Для экологической оценки фосфоритов, используемых в качестве удобрений в виде фосфоритной муки, необходимо знать содержание экологически опасных компонентов в фосфоритах и в почвах, в которые предполагается вносить фосфоритную муку, нормы ее внесения и предельно допустимые концентрации (ПДК) этих элементов в почвах. Принимается следующая формула для расчета возможной продолжительности внесения фосфатных удобрений до достижения в почве ПДК экологически опасных компонентов, без учета возможного частичного выноса этих компонентов с урожаем [9]:

$$T = (C_{\text{дп}} - C_n)m/C_y n,$$

где  $T$  – количество лет внесения удобрения до достижения в почве ПДК экологически опасного компонента,  $C_{\text{дп}}$  – ПДК элемента в почве,  $C_n$  – содержание элемента в почве,  $m$  – масса почвы с одного гектара, принятая равной  $3 \times 10^6$  кг;  $C_y$  – содержание элемента в фосфорном удобрении;  $n$  – ежегодное поступление фосфорного удобрения в килограммах сухого вещества на гектар.

Принципиальным является в первую очередь вопрос о величинах предельно допустимых concentra-

ций экологически опасных компонентов в почвах. В табл. 4 приведены значения ПДК, принятые в России. Неоднократно указывалось [18 и др.], что уже фоновые содержания ряда элементов в почвах, такие как As, Cd, Cr превышают значения ПДК или могут быть равны им. Эта ситуация была несколько исправлена, но отнюдь не выправлена с введением понятия ориентировочных допустимых концентраций (ОДК). Характерно, что в Нидерландах – стране с высокоинтенсивной сельскохозяйственной активностью – допустимые концентрации экологически опасных компонентов, превышать которые не рекомендуется, в большинстве случаев существенно выше, чем в России (табл. 4). Нами при дальнейшем рассмотрении в большинстве случаев приняты официально принятые в России значения содержаний экологически опасных компонентов (табл. 4), отвечающие предельно-допустимым ПДК или ориентировочно допустимым ОДК. В ряде случаев, однако, принимаемые нами значения ПДК превышают официально принятые в нашей стране, но они ниже, чем это допускается для почв в Нидерландах. Это в первую очередь касается таких элементов, как As, Cd, Cr. Реально принимаемые в настоящей работе значения ПДК отвечают их величине, использованной при экологической оценке карстовых фосфоритов применительно к почвам юж-

**Таблица 5.** Содержание экологически-опасных элементов в почве юга Сибири, относительно которых проводилась оценка возможного использования фосфоритов Софроновского месторождения

| Элемент | Содержание, г/т, [9] |
|---------|----------------------|
| Cd      | $0.2 \pm 0.01$       |
| Zn      | $87.5 \pm 6.4$       |
| Ni      | $39.5 \pm 7.8$       |
| Mo      | $1.8 \pm 0.08$       |
| Pb      | $16 \pm 8.5$         |
| Cr      | $70.5 \pm 7.8$       |
| Cu      | $29.5 \pm 3.5$       |
| Co      | $12 \pm 1.4$         |
| V       | 100                  |
| As      | $12.8 \pm 3.7$       |
| Sb      | $0.9 \pm 0.3$        |
| Mn      | 840                  |
| F       | 400                  |

ной Сибири (Хакасия) (табл. 5) [9]. Сроки достижения ПДК рассчитывались, исходя из нормы внесения фосфоритной муки в количестве 2000 кг на 1 га раз в пять лет. Расчет производился для кальциевофосфатных пород, поскольку только они и являются удобрением. Для кадмия расчет был произведен исходя из среднего и максимального его содержания.

Рассчитанные сроки (в годах) достижения ПДК экологически опасных компонентов без учета выноса их продуктами растениеводства для указанных условий составили: Cd – 470 (для максимального содержания элемента – 150), Zn – 584, Ni – 640, Mo – 2330, Pb – 2150, Cr – 2640, Cu – 3280, Co – 8560, V – 9150, As – 11370, Sb – 25230, Mn – 5500, F – 43. В сравнении с такими месторождениями карстовых фосфоритов юга Сибири, как Обладжанское и Сейбинское [9], приведенные цифры более высоки для V, As, Sb, Mn и более низки – для Cr, Cd, Zn, Mo, Pb, Cu, Zn, Co. Особо должно быть отмечено существенно более низкое содержание урана в гипергенных фосфоритах Софроновского месторождения (9.52 г/т), тогда как в карстовых фосфоритах юга Сибири содержание этого элемента находится, по уточненным данным, главным образом в пределах 20–40 г/т. Весьма низкое содержание урана использование фосфоритов месторождения не лимитирует.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Проведен анализ макро- и микрокомпонентного состава основных типов пород Софроновского

месторождения фосфоритов на Полярном Урале: первично фосфатоносных пород палеозоя и гипергенных кальциевофосфатных (фосфоритов), алюмофосфатных и железифосфатных (включая охры фосфатные). Содержание пятиоксида фосфора в фосфоритах отвечает или несколько превышает содержание этого компонента в месторождениях карстовых фосфоритов юга Сибири [7]. Устанавливается апатитовый состав фосфатного минерала фосфоритов палеозоя и карбонатапатитовый – гипергенных фосфоритов.

2. В гипергенных фосфатных породах Софроновского месторождения, по сравнению с первично-фосфатоносными палеозойскими породами, повышено содержание Zn, As, Cd, Co и понижено содержание Mo, V, Cr, Rb, Ta, а также суммы редкоземельных элементов, по отношению к фосфору. Для кальциевофосфатных пород (фосфоритов) отмечается рекордное для их гипергенных образований содержание Zn (до 5900 г/т при среднем содержании 2729 г/т) и Cd (до 145 г/т при среднем содержании 45 г/т); для алюмофосфатных – повышено содержание Sc (до 841 г/т при среднем содержании 86 г/т), Ba (до 1120 г/т при среднем содержании 588 г/т), Sr (до 450 г/т при среднем содержании 159 г/т) и РЗЭ (до 382.49 г/т при среднем содержании 160,75 г/т) и понижено содержание Zn, Ni, Co; для железифосфатов характерно наиболее высокое содержание Ni (до 800 г/т при среднем содержании 362 г/т) и Co (до 440 г/т при среднем содержании 243 г/т), а также Zn (среднее содержание 3202 г/т, максимальное – 5100 г/т и наиболее низкое содержание РЗЭ (21.45 г/т). На обогащение гидроксидов железа Софроновского месторождения Zn, Ni и Co указывал В.И. Силаев [19]. Таким образом, в кальциевофосфатных породах в первую очередь повышено содержание халькофильных элементов, в алюмофосфатных – литофильных и в железифосфатных – сидерофильных. Наблюдаемое весьма высокое содержание Zn в кальциевофосфатных породах Софроновского месторождения отвечает повышенному содержанию его в гипергенных фосфоритах других регионов [9, 11] и для данного типа фосфатных образований этот элемент можно считать типоморфным.

3. Проведенная экологическая оценка возможности использования фосфоритов Софроновского месторождения в качестве удобрения (фосфоритной муки) показала, что для большинства элементов возможный срок их применения исчисляется десятками тысяч (As, Sb), тысячами (Mo, Pb, Cr, Cu, Co, V, Mn), сотнями (Cd, Zn, Ni) и лишь для F – десятками лет. Невысокое (9.52 г/т) содержание урана в гипергенных фосфоритах месторождения с экологической точки зрения при использовании их в качестве удобрения вопросов не вызывает.

Авторы выражают признательность А.Д. Киреву, В.С. Пархоменко и Л.Д. Ивановой за выполнение аналитических исследований и К.В. Звереву за содействие в проведении работ на месторождении.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Альшиулер З.С.* Выветривание месторождений фосфатов – аспекты геохимии и среды // Фосфор в окружающей среде. М.: Мир, 1977. С. 47–116.
2. *Альшиулер З.С., Джэффе Е.Б., Куттитта Ф.* Аллюмофосфатная зона формирования Боун Вели и ее урановые месторождения // Мат-лы Междунар. конф. по мирному использованию атомной энергии. Т. 6. Геология урана и тория. Госгеолтехиздат, 1958. С. 587–595.
3. *Векишин В.В., Дарьин А.В., Занин Ю.Н., Солотчина Э.П.* Особенности формирования и минералогическая характеристика Сарминского месторождения фосфоритов (Западное Прибайкалье) // Осадочное рудообразование. Вып. 1. Состав и генезис рудоносных осадочных толщ Сибири. Новосибирск: Институт геологии и геофизики СО АН СССР, 1990. С. 71–83.
4. *Дарьин А.В., Занин Ю.Н.* О двух линиях поведения малых элементов в рядах гипергенных преобразований фосфоритов // Геохимия. 1988. № 1. С. 49–58.
5. *Дарьин А.В., Занин Ю.Н.* Редкоземельные элементы в рядах гипергенных преобразований фосфоритов // Геология и геофизика. 1990. № 8. С. 89–97.
6. *Занин Ю.Н.* Зоны латеритного выветривания вторичных фосфоритов Алтае-Саянской области // Геология и геофизика. 1967. № 9. С. 56–65.
7. *Занин Ю.Н.* Геология фосфатоносных кор выветривания и связанных с ними месторождений фосфатов. М.: Наука, 1969. 160 с.
8. *Занин Ю.Н.* Вещественный состав фосфатоносных кор выветривания и связанных с ними месторождений фосфатов. Новосибирск: Наука, 1975. 210 с.
9. *Занин Ю.Н., Гавишин В.М., Писарева Г.М.* Микроэлементы в гипергенных карстовых фосфоритах юга Сибири: опыт экологической геохимии // Геология и геофизика. 2000. № 5. С. 722–732.
10. *Занин Ю.Н., Дарьин А.В.* Уран в алюмофосфатных зонах карстовых фосфоритов юга Сибири. Геохимия. 2003. № 10. С. 1127–1132.
11. *Занин Ю.Н., Замирайлова А.Г.* Микроэлементы в гипергенных фосфоритах // Геохимия. 2007. № 8. С. 829–841.
12. *Занин Ю.Н., Замирайлова А.Г.* Редкоземельные элементы в гипергенных фосфоритах // Геохимия. 2009. № 3. С. 299–313.
13. *Занин Ю.Н., Замирайлова А.Г.* Уран в гипергенных фосфоритах // Геохимия. 2007. № 1. С. 38–53.
14. *Занин Ю.Н., Замирайлова А.Г., Писарева Г.М.* Кадмий, ванадий, цинк фосфоритов в катагенезе // Докл. АН. 2000. Т. 374. № 2. С. 228–231.
15. *Занин Ю.Н., Кривопуцкая Л.М.* Преобразование апатитового вещества фосфоритов при катагенезе // Докл. АН СССР. 1976. Т. 230. № 4. С. 1414–1416.
16. *Капелькина Л.П.* Нормирование загрязняющих веществ в почвах урбаноземных мегаполисов. Проблемы и парадоксы // Почвенные ресурсы Северо-Запада России: их состояние, охрана и рациональное использование. Санкт-Петербург: Изд-во Политехнического университета, 2008. С. 21–29.
17. *Костюк М.А., Островский Л.Я.* Состав вавеллита из кор выветривания Полярного Урала // Новые и малоизученные минералы и минеральные ассоциации Урала. Свердловск: ИГиГ УНЦ АН СССР, 1986. С. 191–192.
18. *Обухов А.И., Ефремова Л.Л.* Охрана и рекультивация почв, загрязненных тяжелыми металлами // Тяжелые металлы в окружающей среде и охрана природы. Мат-лы 2-й Всесоюз. конф. Ч. 1. М.: Наука, 1988. С. 23–36.
19. *Силаев В.И.* Минералогия фосфатоносных кор выветривания. СПб.: Наука, 1996. 136 с.
20. *Химизация в отраслях АПК. Растениеводство.* М.: Госагропромиздат, 1989. 320 с.
21. *Шадрин Л.Ф., Островский Л.Я., Костюк М.А.* О находке вавеллита на западном склоне севера Полярного Урала // Новые и малоизученные минералы и минеральные ассоциации Урала. Свердловск: ИГиГ УНЦ АН СССР, 1986. С. 192–194.
22. *Altshuler Z.S.* The geochemistry of trace elements in marine phosphorites. Part 1. Characteristic abundance and enrichment // SEPM Spec. Publ. 1980. № 29. P. 19–30.
23. *Altshuler Z.S., Clarke R.S., Young E.J.* Geochemistry of uranium in apatite and phosphorite // U.S. Geol. Surv. Prof. Paper 314-D. 1958. P. 45–90.
24. *Altshuler Z.S., Jaffe E.V., Cuttitta F.* The aluminum phosphate zone of the Bone Valley formation, Florida, and its uranium deposits // U.S. Geol. Surv. Prof. Paper 300. 1956. P. 495–504.
25. *Cadmium in phosphates: one part of a wider environmental problem* // Phosphorus & Potassium. 1989. № 162. P. 23–30.
26. *Capdecorme L., Pulou R.* Sur la radioactivité des phosphates de la région de Thies (Senegal) // C.R. Acad. Sci. Paris. 1954. 239. P. 288–290.
27. *Cathcart J.B.* Uranium in phosphate rock // Geol. Surv. Prof. Paper. 1978. 988-A. P. A1–A6.
28. *Flicoteaux R.* Genèse des phosphates alumineux du Sénégal occidental étapes et guides de l'altération // Sciences Géologiques. Memoire. 1982. № 67. 1982. P. 229.
29. *Jarvis I., Burnett W.C., Nathan Y. et al.* Phosphorite geochemistry: State-of-art and environmental concerns // Ecologiae geol. Helv., 1994. V. 87. Is. 3. P. 643–700.
30. *Latrille E.* Contribution à l'étude des phosphates alumineux de la région de Thies (Senegal). Migration de certains element accessoires au sein de ces phosphates. Toulouse Univ., Fac. Sci. These № d'ordre 114, et Bull. Serv. Geol et rosp. Min. A.O.F. Dakar. 1959. V. 25. 89 p.
31. *McConnell D.* Apatite, its crystal chemistry, mineralogy, utilization and its geologic and biologic occurrence. Wien–New-York, Springer-Verlag, 1973. 111 p.
32. *Mathews A., Nathan Y.* The decarbonation of carbonate fluor-apatite (francolite) // Amer. Mineral. 1977. V. 62. № 5/6. P. 565–573.
33. *Trueman N.A.* The phosphate, volcanic and carbonate rocks of Christmas Island (Indian Ocean) // J. Geol. Soc. Australia, 1965. V. 12; Pt. 2. P. 261–284.
34. *Zanin Y.N.* Zones of lateritic weathering of secondary phosphorites of Altay-Sayan region // Intern. Geol. Rev. 1968. V. 10. № 10. С. 1119–1127.

Рецензент В.И. Силаев

## **Microelements in the phosphate rocks of the Sophronovsk deposit in the Polar Urals: Features of distribution and the environmental impact assessment**

**Yu. N. Zanin, A. G. Zamirailova, V. G. Eder**

*Institute of Petroleum Geology and Geophysics, Siberian Branch of RAS*

Comparative analysis of the trace elements concentration in the primary phosphate-bearing Paleozoic and the secondary supergene rocks (calcium phosphate, aluminum phosphate, ferruginous phosphate, including ochra phosphate) in the Sophronovsk deposit revealed the increased content of the Zn, As, Cd, Co and the decreased content of the Mo, V, Cr, Rb, Ta and the REE relative content of phosphorus in the supergene rocks. In this case the increased content of the chalcophile elements (Zn, Cd) is characteristic for the supergene calcium phosphate rocks, lithophile elements (Sc, Ba, Sr, REE) – for the aluminum phosphate rocks, siderophile (Ni, Co) but also Zn – for the ferruginous phosphate rocks. The Zn content in the supergene calcium phosphate rocks of Sofronovsk deposit reaches rather high value (5900 ppm), that corresponds with its raised contents for similar rocks in other regions, and can be considered as typomorphic for these formations. The ecological evaluation of phosphoritic flour from the Sofronovsk phosphorites has shown that the term of use of this fertilizer on the soils such as in south of Siberia ones estimated from hundreds to tens thousand years for the majority of elements and tens years only for F.

*Key words: Polar Ural, Sophronovsk deposit, supergene phosphorites, microelement distribution, environmental impact assessment.*