

Министерство образования и науки Российской Федерации
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г.ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра исторической
геологии и палеонтологии

**ПРОЯВЛЕНИЕ ПЛАСТОВОГО ФОСФОРИТА (ВОЛЬСКИТА) В
САРАТОВСКОМ ПОВОЛЖЬЕ: ИСТОРИЯ ИЗУЧЕНИЯ, ГЕНЕЗИС И
СТРУКТУРНАЯ ПРИУРОЧЕННОСТЬ**

АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТЕРСКОЙ РАБОТЫ

Студента 3 курса 321 группы
направления (специальности): 05.04.01 «Геология»,
геологического факультета
Небритова Данила Александровича

Научный руководитель:

доцент, кандидат геол.-минер. наук

должность, уч. степень, уч. звание

дата, подпись

Н.Ю. Зозырев

инициалы, фамилия

Заведующий кафедрой:

профессор, доктор геол.-минер. наук

должность, уч. степень, уч. звание

дата, подпись

Е.М. Первушов

инициалы, фамилия

Саратов 2023 год

ВВЕДЕНИЕ

Тема магистерской работы, связанная с изучением проявлений так называемого «белого пластового фосфорита» вольского типа, остается объектом интереса специалистов уже почти сто лет. Актуальность исследований данного направления в настоящее время обусловлена неопределенной степенью оценки ресурсной базы фосфоритового сырья пограничных отложений мел-палеогена Саратовского Поволжья. Целями реализации работы являлись: стратиграфическая привязка проявлений «белого пластового фосфорита», оконтуривание его выходов в районе г. Вольска, установление генезиса данной толщи, оценка ресурсной базы фосфатного сырья. Для их реализации ставились следующие задачи: рассмотреть историю изучения пластового фосфорита (вольскита) в Саратовском Поволжье; проанализировать структурную приуроченность залежи; представить геологическое описание разреза, составив сводную литолого-стратиграфическую колонку разрезов, в которых установлены выходы пластового фосфорита (вольскита); компилировать известные материалы по палеогеографической обстановке на момент образования залежей пластового фосфорита в Саратовском Поволжье; отобрать образцы «вольскита» и провести их аналитические исследования. Все поставленные цели и задачи были реализованы в полной мере. В работе были использованы самостоятельно полученные в ходе полевых работ на изучаемых геологических объектах материалы и образцы, также был проанализирован массив опубликованных данных по теме исследований (в том числе из фондов Зональной научной библиотеки СГУ), а также материалы, хранящиеся в фондах Вольского краеведческого музея

Магистерская работа объемом 58 страниц с 10 рисунками, 6 таблицами и 3 приложениями. Библиографический список состоит из 22 источников. Согласно сформированному плану, который отражен в задании на выпускную квалификационную работу, представленное исследование состоит, помимо «Введения» и «Заключения», из пяти разделов:

1. Классификация, минералогический и химический состав фосфоритов осадочного генезиса (1.1 Минеральный состав фосфоритов; 1.2 Химический состав фосфоритов; 1.3 Классификация фосфоритов; 1.4 Петротипы и литотипы фосфоритов осадочного генезиса).

2. История изучения проявлений пластового фосфорита в Поволжье.

3. Структурная приуроченность и палеогеографические предпосылки распространения пластовых фосфоритов (вольскита) в Поволжье (3.1 Палеоструктурные реконструкции обстановок осадочного фосфоритообразования; 3.2 Палеогеографические обстановки, способствовавшие формированию пластовых фосфоритов).

4. Генезис проявлений пластовых фосфоритов в Поволжье.

5. Результаты аналитических исследований проявлений пластового фосфорита (Вольская структурная зона).

Впервые с 30-х годов XX века были проведены аналитические исследования образцов так называемого «вольскита», которые не подтвердили выявленные ранее концентрации P_2O_5 (до 40 %). Установлены значения в 0.5 %, не позволяющие считать породу фосфоритом. Детально реконструированы условия образования пограничных мел – палеогеновых отложений, которые ранее предполагались в качестве вмещающих, для пластового фосфорита. Выдвинуто предположение о генезисе данной толщи.

По результатам исследований выдвинуты защищаемые положения:

Первое защищаемое положение: доступные для изучения карбонатные породы, слагающие пограничный мел – палеогеновый интервал разреза в районе г. Вольска не несут концентраций P_2O_5 достаточных для определения их как фосфоритов.

Второе защищаемое положение: незначительное содержание P_2O_5 в карбонатной породе на границе мела и палеогена в районе г. Вольска, связано с его сингенетичным накоплением, за счет отложения фитопланктона и его возможного привноса холодными водами в результате апвеллинга, а также последующей концентрации P_2O_5 в ходе выветривания.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Фосфоритами называют породы, больше чем на 50% сложенные фосфатными минералами. При определении фосфоритов как руды на фосфор кондиции значительно ниже, в некоторых случаях (когда породы легко обогатимые, например, рыхлые) до 5% P_2O_5 .

Главнейшими пороодообразующими фосфатными минералами являются: коллофан ($Ca_{10}P_{5.2}C_{0.8}F_{1.8}(OH)$); гидроксилapatит ($Ca_{10}P_6O_{24}(OH)_2$ или $Ca_{10}(OH)_2(PO_4)_6$); карбонатапатит ($Ca_{10}P_5CO_{24}(OH)_3$); курскит $Ca_{10}P_{4.8}C_{1.2}O_{22.8}x F_2(OH)_{1.2}$; франколит $Ca_{10}P_{5.2}C_{0.8}F_{1.8}(OH)$; фторапатит $Ca_{10}P_6O_{24}F_2$. Г.И. Бушинский считает, что основными минералами являются франколит (или штаффелит), слагающий пластовые фосфориты, и курскит, слагающий желваковые. Карбонатапатит более редок, а гидроксилapatит слагает кости современных животных. В действительности и пластовые и желваковые фосфориты состоят не из одного фосфатного минерала.

Из нефосфатных минералов часто и в большом количестве встречаются обломочный кварц, аутигенный опал, халцедон, кварц пирит, кальцит, доломит, сидерит, железо и другие минералы, а также органическое вещество, в основном битумного ряда, реже гуматы. Большинство пластовых фосфоритов нацело лишены глауконита (Фролов, 1993).

Химический состав чистого фторапатита: $CaO - 55.5\%$, $P_2O_5 - 42.3\%$, $F - 3.8\%$. Однако фосфориты имеют изменчивый химический состав. Основными элементами являются: SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , FeO , MnO , CaO , MgO , P_2O_5 , $Na_2O + K_2O$ и др. Изменчивость химического состава объясняется широко развитым изоморфизмом, и поэтому в фосфоритах обнаруживаются не только $CaCO_3$, $Ca(OH)_2$, но и VO_4 , As_2O_4 , SO_4 , как и CO_3 , замещающие PO_4 , а также Cl , OH , частично и полностью замещающие F , небольшое количество Mg , Mn , Sr , Pb , Na , U , Ce , V и других редких земель, замещающих Ca . Ванадий и уран в фосфоритах нередко представляют промышленный интерес (Фролов, 1993). Помимо указанных, в фосфоритах

встречаются в разных концентрациях такие благородные металлы как: серебро, золото, иридий, осмий, рутений (Батурин и др., 2006).

Наиболее распространенной и принятой классификацией фосфоритов, к тому же положенной в основу государственного баланса запасов является разделение их на пять основных литогенетических и геолого-промышленных классов: микрозернистые, зернистые, желваковые, ракушечные, остаточно-метасоматические (Соколов и др., 2001). В тоже время В.Т. Фролов (1993) приводит более детальную классификацию, основанную на структуре фосфоритов, содержащимся в них примесям и геологической форме их залегания.

Фосфориты петрографически разнообразны, что отчасти объясняется различием фосфатно-минерального состава, но в основном минералами-примесями и структурным богатством. Разнообразная структура – основной признак, по которому выделяются петро- и литотипы фосфоритов. В.Т. Фролов выделяет до 14 петро- и литотипов фосфоритов.

В пределах Русской плиты известно несколько проявлений белых, светло-серых, пелитоморфных, однородных (франколитовых) фосфоритов. Наиболее известными среди них являются хоперские, и несколько в меньшей степени вольские фосфориты, залегающие на границе мела и палеогена ряда районов.

Хоперские фосфориты впервые были описаны А.П. Павловым (1912), а литостратиграфическая единица, устоявшаяся в литературе под названием «хоперский горизонт», была описана Н.Х. Платоновым и П.Н. Чирвинским (1928). Литологически хоперский горизонт представлен глинами, песчаниками, опоковидными породами, бурыми железняками, фосфоритами. Интересно, что первоначально хоперский горизонт интересовал исследователей в связи с поисками железных руд, и лишь после обнаружения фосфоритов с содержанием P_2O_5 до 32%, эти отложения стали изучаться и на этот вид сырья.

Фосфориты в районе г. Вольска, по всей видимости, являющиеся аналогами хоперских, впервые были выявлены в 1929 г. геологом Вольского краеведческого музея М.Н. Матесовой (Ган, 1930). Первые находки их представлены линзами и гнездообразными скоплениями их в толще песков, перекрытых опоками. Встречены фосфориты в виде рыхлых землистых масс и плотных мелоподобных образований. Содержание P_2O_5 в первых составляло 34,25 %, во вторых 33,63 %.

В 1930 г. фосфориты в районе г. Вольска изучались Н.Т. Зоновым (1932а, 1933), который также сопоставил их с хоперскими. В связи с обнаружением белого вольского фосфориты им также были изучены близлежащие территории Заволжья и окрестностей г. Хвалынска (Зонов, 1932б, в), однако залежи фосфоритов «вольского» типа установлены не были.

По его данным, вблизи Вольска, на размытой поверхности маастрихтских отложений залегают невыдержанные по мощности (15-18 м) мелкозернистые кварцевые пески. Среди них, в виде глыб размером до 1,5 м, а также в виде линз мощностью до 40 см наблюдаются однородные по составу фосфориты белого цвета, содержащие от 26,5 до 39,86 % P_2O_5 . Присутствуют фосфориты лишь в отдельных точках. Среди вольских фосфоритов Н.Т. Зонов выделяет тяжелые кремневидные с раковистым изломом, легкие меловидные, шероховатые на изломе, промежуточные разности, а также фосфатные глины. Он отмечает перерыв между песчано-фосфатной пачкой и вышележащими опоками, а также местами явно переотложенный характер залегания фосфоритов. Н.Т. Зоновым приводится разрез фосфатной пачки вблизи г. Вольска (г. Маяк и частично окрестности г. Малинихи).

Из работы Г.И. Бушинского (1931) следует, что шурфами были вскрыты «обрывки пластов» фосфорита которые находятся не на месте своего образования (in situ), а перенесены. Мощность пласта фосфорита оценивается до 1 м. Работы геологов были сосредоточены на поиски белого фосфорита в коренном залегании. Видимо работы не увенчались успехом, поскольку в

статье «На положении пасынка» опубликованной в газете «Смычка» 13 октября 1931 года сообщается что в Вольске «одна из лучших в мире разновидностей» белого фосфорита, «но, к сожалению, до сих пор не найдены крупные залежи его». М.Н. Матесова в своей статье «Белый фосфорит» (1933), указывает на то, что по результатам разведочных работ было установлено «не пластовое, а гнездообразное залегание» фосфорита. Как указывает А.И. Кукуев (1960), фосфориты в районе г. Вольска, залегающие в виде остроугольных глыб и щебня в палеоценовых кварцево-глауконитовых песках, переотложены. Встречающиеся в фосфоритах бакулиты и скафиты свидетельствуют об их поздне меловом возрасте. Палеоценовые пески выполняют древнюю эрозионную долину по всей видимости выработанную на поверхности маастрихтских отложений в датский век. Подобные же фосфориты встречены в виде щебня в низах палеоцена вблизи с. Труевая Маза в 25 км к северу от г. Вольска и у с. Лягоши в 6 км к западу от с. Труевая Маза (Кукуев, 1960; Занин, 1969).

В настоящее время отложения так называемого «пластового фосфорита» доступны для изучения в меловых карьерах в г. Вольске. В меловом карьере цементного завода «Большевик» этот интервал разреза обнажается при разработке верхних уступов. Вверху над карьером бывшего цементного завода «Красный Октябрь», расположен небольшой опоковый карьер, в котором доступен для изучения пограничный интервал верхнемеловых – палеогеновых отложений. Его строение детально описано коллективом саратовских геологов (Первушов и др., 2019).

Описываемое местонахождение приурочено к так называемой Вольской впадине, расположенной в пределах Ульяновско-Саратовского наложенного прогиба (Шебалдин, 2008). Ее развитие происходило в поздне меловое – раннепалеогеновое время. В пределах г. Вольска прослеживается пологое погружение верхнемеловых и палеоценовых отложений в юго-западном направлении. В этом же направлении фиксируются эрозионные срезы подстилающих образований, начиная с поздне сантонского –

раннекампанского времени. Таким образом, можно заметить, что депоцентр Вольской структуры на протяжении кампанского – палеоценового времени смещался на юг. Структурный план рассматриваемой территории по верхнемеловым отложениям больше соответствует конседиментационной структурной ступени. Вольская впадина как таковая выражена карбонатными породами кампанского – маастрихтского возраста (Первушов и др., 2019). Пограничные отложения мела и палеоцена на данный момент наилучше всего доступны для изучения в карьере «Красный Октябрь».

Формирование карбонатных отложений маастрихтского возраста происходило в условиях теплого, относительно глубокого эпиконтинентального моря. Об этом свидетельствует как литологический состав – практически чистый писчий мел, так и наличие типичных элементов фауны. Большое количество остатков иглокожих свидетельствует о нормальной солености и прогретости вод морского бассейна. Высокий темп седиментации связанный с прогибанием территории (формированием Ульяновско-Саратовского прогиба) позволил накопиться мощной толще карбонатных отложений в течении маастрихтского времени. Однако на рубеже ранне- и позднемелового времени накопление осадков не происходило, индикатором чего в разрезе служит *hardground*.

В целом спокойные условия осадконакопления явно резко сменились на рубеже позднего мела и палеоцена. Этот этап известен резкой сменой условий в планетарном масштабе. С ним связано одно из известных в истории Земли массовых вымираний фауны.

По всей видимости, в пределах изучаемой территории, в раннем палеоцене господствовали континентальные условия. Сложно сказать какой объем верхнемаастрихтских отложений был размыв, однако можно предположить, что профиль границы верхнего мела который мы наблюдаем сейчас, сформировался предположительно в датское время. Трансгрессирующим морем была затоплена сформированная ранее сильно расчлененная долина, выработанная по верхнемаастрихтским породам. В

этот момент были размыты ксенолиты («отторженцы») маастрихтских пород, которые были «ослаблены» многочисленными ходами донно-роющих организмов, а также сформировались сложные по литологии и неоднородные по латерали породы. При этом маастрихтские породы, на момент перемыва и переотложения в виде ксенолитов, содержали фосфат, были насыщены кремнеземом, что обеспечило относительную крепость породы и предотвратило полную деструкцию ксенолитов на морском дне при переотложении.

Первым, кто высказал теорию о генезисе фосфатосодержащей толщи, установленной на границе мела и палеогена в окрестностях г. Вольска, был академик А.Д. Архангельский. О придерживался идеи, о метасоматическом происхождении вольских «пластовых фосфоритов». Этой же теории придерживался и Занин Ю.Н. (1969). А.И. Кукуев (1960) более подробно раскрывает теорию о метасоматическом происхождении «фосфоритов». По его мнению, образование горизонтов окремнелых мергелей, трепеловидных и мелоподобных пород обогащенных фосфором, произошло в результате выщелачивания и переноса карбонатов из верхних горизонтов маастрихтского мела и одновременной концентрации в нем рассеянного фосфора. Этот процесс происходил, по-видимому, в период континентального режима на рубеже мезозойской и кайнозойской эр. В ходе древнего выветривания фосфаты, глинистые и кремнистые частицы, обладая меньшей подвижностью, концентрировались в поверхностных горизонтах пород, образуя месторождения фосфоритов типа остаточных, т.е. возникших в результате химического выветривания. Высокое содержание в вольских фосфоритах P_2O_5 (до 39 %) и своеобразный петрографический состав их можно объяснить повышенным содержанием в материнской породе рассеянного фосфора, а также более продолжительным временем пребывания этих пород в континентальных условиях, благоприятных для обогащения их фосфором. Не исключено, что попутно с описанным процессом фосфор мог

поступать сюда в растворах с окружающих участков за счет разложения органического вещества (Кукуев, 1960).

Однако не все исследователи придерживаются подобной точки зрения о генезисе породы. Н.Т. Зонов (1932) не соглашается с теорией академика Архангельского, однако не делает однозначных выводов о происхождении вольских «фосфоритов». Он относит отложение P_2O_5 одновременно (или почти одновременно) с отложением самого матрикса породы (мела).

С одной стороны, сложно представить образование такого рода «желваковых» или «пластовых» залежей фосфоритов с размером отдельных элементов до 3 м в поперечнике в условиях морского бассейна. Возникает закономерный вопрос о количестве необходимого фосфата (растворенного фосфора) для насыщения отдельных ксенолитов такого размера. В этом случае маловероятной кажется модель образования желваковых фосфоритов путем «стягивания» рассеянного фосфата из окружающей массы осадка в конкреции и желваки и последующий их перемыв и переотложение, с формированием залежей, в том числе и пластовых (Соколов и др., 2001). Такой генезис, связанный с небольшим количеством растворенного фосфата в эпиконтинентальном морском бассейне и поступлением фосфата с суши по всей видимости не применим в отношении образования «вольских фосфоритов». С другой стороны, наличие типично морской фауны: губок – гексактинеллид, брахиопод и моллюсков (двустворчатых, аммоноидей и наутилоидей), морских ежей и редких скелетов одиночных кораллов, многочисленных ходов донных роющих организмов, которыми в буквальном смысле слова испещрены как глыбовые отдельности, так и останцы пород, заполненных алевро-пилитовым, кремнистым материалом вышележащих пород, свидетельствуют о морских условиях образования толщи. Учитывая это, наиболее вероятным кажется доминирующее влияние обогащенных фосфатом и обедненных кислородом вод, которые в результате апвеллинга могли проникать далеко в пределы эпиконтинентальных морей. Только достаточно скоротечный привнос большого количества фосфата с глубины

мог обеспечить необходимое его количество для насыщения таких объемов донного осадка. Возможно, однако, что этот процесс повторялся неоднократно.

Впервые, теория, связывающая фосфоритогенез с шельфами, на которые апвеллингом поднимались океанические воды, обогащенные фосфором, была выдвинута советским ученым А.В. Казаковым в 30-е годы XX века (Казаков, 1937). На данный момент эта теория является доминирующей, раскрывающей геологические закономерности размещения фосфоритов и открывающая пути их прогноза и поисков (Батурин, Покрышкин, 1990; Батурин, 2004).

В своей работе Э. Хэллем (1983), так же придерживается точки зрения, что для объяснения генезиса фосфоритовых залежей всегда нужно привлекать какой-либо тип апвеллинга и считает вероятным, что поднимающиеся с глубины холодные океанические воды богатые фосфором, в прошедшие геологические эпохи могли проникать далеко в глубь континентов по широко распространенным эпиконтинентальным морям.

Опираясь на теорию Казакова, можно предположить, что в результате апвеллинга, проходя температурный порог, фосфаты выпадали в осадок «пропитывая» эрозионные останцы на сильно расчлененной поверхности морского дна, по всей видимости в палеоценовое время. Формирование же отдельных ксенолитов происходило предположительно после фосфатизации осадка на морском дне, что позволило им сохраниться и не быть разрушенными под действием придонных течений. К сожалению, ограниченная современная локализация выходов данной толщи, размытого в раннепалеогеновое время трансгрессирующим сызранским морем, не дает возможности оценить масштабы процесса апвеллинга.

Указанные аспекты, с учетом приведенных ниже данных аналитических исследований породы, позволяют нам не согласиться с выдвигавшейся ранее теорией об остаточном-метасоматическом характере образования залежи, т.н. коре выветривания по карбонатным породам верхнего мела (Архангельский,

1933; Занин, 1969) и заключить, что «белый вольский пластовый фосфорит» – результат насыщения карбонатных пород маастрихта фосфатами на дне палеоценового моря, в том числе видимо, в результате апвеллинга.

Два образца породы, отобранные из кровли эрозионных останцев в карьере «Большевик» и «Красный Октябрь» были частично разрушены до порошка, и далее к порошкам был добавлен небольшой объем полученного реактива раствором молибденовокислого аммония в концентрированной азотной кислоте. В ходе реакции проступил горчично-желтый налет на поверхности порошка породы, что свидетельствует о присутствии фосфата в породе. В качестве контрольного, был взят образец породы (мела) из подстилающих маастрихтских отложений, в которых заведомо предполагается отсутствие фосфатов. При добавлении реактива к порошку породы из контрольного образца, в ходе реакции, образованием налета желтого цвета не произошло.

Те же образцы были подвергнуты рентгенофлуоресцентному анализу (РФА) на японском спектрометре X-MET 8000, производства Hitachi High-Tech Analytical Science. Как следует из данных РФА, содержание Р в образцах низкое. С другой стороны, анализ является полуколичественным, и для сравнения концентраций P_2O_5 в породе с данными полученными более девяносто лет назад необходимо проводить количественный анализ, что на данный момент достаточно сложно. В пересчете на P_2O_5 образец из Красного Октября содержит 0.4 %, а образец из Большевика 0.47%. Схожие данные по содержанию P_2O_5 до 0.5 % показывают и другие образцы из данного интервала из тех же местонахождений проанализированные в лаборатории петрофизики СГУ. В любом случае, проанализированные образцы, происходящие из тех интервалов разреза, которые предыдущими исследователями относились к так называемому «вольскому пластовому белому фосфориту», по данным РФА не обнаруживают сколь-нибудь значительных концентраций фосфата, и тем более не могут быть отнесены к фосфоритам.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Отложения так называемого «вольскита» установленные впервые в 1929 году М.Н. Матесовой, остаются объектом интереса и изучения со стороны специалистов уже почти сто лет. Между тем, проведенные в рамках данной работы аналитические исследования породы методом РФА не подтверждают выявленные ранее концентрации P_2O_5 (до 40 %). Установлены значения в 0.5 %, не позволяющие считать породу фосфоритом.

Рассмотрен генезис данной толщи и в целом строение пограничного интервала мел – палеогеновых отложений в районе г. Вольска. Установлено, что формирование пограничных отложений проходило в сложной гидродинамической обстановке на дне трансгрессирующего датского моря, затопливавшего сильно расчлененную долину.

Предполагается, что наличие фосфата в породе, обусловлено его сингенетичным накоплением, за счет отложения фитопланктона и привноса его глубокими холодными водами в результате апвелинга. Маловероятной кажется теория, высказывавшаяся некоторыми исследователями ранее, о метасоматическом генезисе фосфатсодержащей толщи.

Возможно, породы, относимые предыдущими исследователями к «вольскиту» имеют в районе г. Вольска локальное распространение и залегают малыми линзами и отдельными ксенолитами на границе мела и палеогена, а отторженцы и останцы, слагающие кровлю маастрихтских отложений, не относятся к проявлениям вольскита. Также, весьма вероятным является наличие разных концентраций P_2O_5 на разных участках как латерально, так и вертикально в отложениях верхнего маастрихта, слагающих кровлю верхнемеловых отложений.

Детальное «оконтуривание» толщи, а также установление концентраций P_2O_5 на разных уровнях, на наш взгляд, невозможно без разведочного бурения в районе г. Вольска, а также некоторых удаленных участков (с. Труевая Маза, с. Лягоши), где присутствие данных отложений было установлено ранее.