

**БИОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ФОСФОРИТОВ ЕГИПТА****М. В. Абдель Мугхни***Воронежский государственный университет**Поступила в редакцию 5 октября 2010 г.*

**Аннотация.** Методами сканирующей электронной микроскопии были изучены биокластические фосфатные зерна разных месторождений фосфоритов Египта. Они представлены копролитами, костными остатками, фрагментами водорослей. Изображения, полученные с помощью обратно-рассеянных электронов, и микропробные анализы различных биокластических зерен показали одинаковую концентрацию фосфора в большинстве зерен. В нескольких костных фрагментах концентрация фосфора несколько уменьшалась за счет замещения апатита кремнеземом. Бактериальная активность в копролитах и костных остатках играет большую роль при изменении химического состава и концентрации породообразующих элементов. Высокие концентрации фтора отмечаются в бактериальных туннелях. Кристаллы пирита растут на фосфатных биокластических зернах и несут информацию о влиянии кислорода на формирование пород.

**Ключевые слова:** фосфорит, бактерии, геохимия, Египет.

**Abstract.** Scanning electron microscope (SEM) studies referred that, the bioclastic phosphatic grains in the Egyptian phosphorites are represented by coprolites, bone fragments, fish tooth and different forms of algal fragments. Backscattered electron imaging and electron probe-coupled analysis of different bioclastic grains indicates that, the concentration of phosphorous is similar in most grains. In some bone fragments the phosphorous concentration is lowest due to the replacement of apatite minerals by silica. Bacterial action in both coprolites and bone fragments played a great role in changing of chemical composition and elemental concentration. The bacterial tunnels have highest concentration of fluoride than other places, that due to the redeposition of fluoride by bacteria. Crystals of pyrite are developed on some phosphatic bioclastic grains to give information on reduced environments during or after deposition of these grains. Sometimes pyrite is oxidized and replaced by hematite and gypsum minerals.

**Key words:** phosphorite, bacteria, geochemistry, Egypt

**Введение**

Одним из важнейших биогенных элементов является фосфор. В живом веществе апатит вместе с кальцитом формирует, в частности, кости. Среди организмов морского фитопланктона наиболее богаты фосфором зеленые, золотистые и диатомовые водоросли – до 2–3 % на сухой вес [1]. Морские организмы играют большую роль в формировании изученных нами [2] фосфоритов. Фосфатные отложения широко распространены в центральной части Египта в трех месторождениях с востока на запад: Кусейр – Савага (район Красного моря), Себаиа (район долины Нила) и центральная часть Западной пустыни (оазисы Дахла и Эльхарга (Абу Тартур)). Они приурочены к отложениям кампанмаастрихтского яруса. В состав свиты Дауи входят устричный известняк большой мощности, доломит, битуминозные сланцы, кремнистые породы, песчаные сланцы, глауконитсодержащие алевритовые

и песчаные отложения и иногда песчаник. В целом, число фосфатных слоев свиты Дауи достигает 11.

Петрографические особенности и минералогический состав фосфатных пород свиты Дауи описаны многими исследователями [3; 4]. Ранее химические характеристики различных органических остатков фосфоритов Египта практически не исследовались, а их роль в фосфоритообразовании была до конца не ясна. В настоящей статье основное внимание уделяется химической характеристике фосфатных зерен органического происхождения.

**Петрографическая характеристика**

Петрографическими исследованиями фосфоритов Египта установлено присутствие в фосфатах многочисленных органических остатков различного морфологического облика, что позволило сформулировать концепцию биохимического происхождения фосфоритов. К наиболее распространенным видам органики в исследуемых

фосфоритах относятся копролиты, фрагменты скелетов и обломки органических остатков, зубы и позвонки рыб, водоросли, реже – раковины фораминифер. Вся перечисленная органика сложена изотропным микрокристаллическим фосфатным веществом.

Копролитовые гранулы и пеллеты имеют различные формы: округлые и овальные, пластинчатые или неправильные. Округлые и овальные, а также удлинённые фосфатные зерна являются фекальными остатками (копролитами) морских организмов. Изучение их в сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) показало, что количество копролитовых гранул достигает 50 % от общего числа фосфатных зерен. Исследование фосфатных копролитовых зерен под электронным микроскопом свидетельствует о том, что точечная структура во многих пеллетах обусловлена деятельностью микробиоса (бактерий). Коллофановые гранулы преимущественно простые. В некоторых случаях две или более пеллет объединяются вместе, формируя гранулы сложного строения. Они содержат зерна кварца и других минералов, по трещинам интенсивно дислоцированы и фрагментированы.

Фосфатные биокласты в рассмотренных фосфоритах представлены фрагментами раковин беспозвоночных, но наиболее распространены костные остатки позвоночных. Фрагменты костей и зубов доминируют во многих фосфатных породах и иногда имеют размер более чем 6 см. Костные остатки светло-коричневые, красновато-коричневые, а также светло-желтые, как правило, удлинённые и угловатые, разрушенные в результате уплотнения на постседиментационной стадии. В некоторых образцах наблюдается замещение коллофана кварцем. При этом костные остатки становятся бесцветными с частично сохраняющимися внешними границами. Активная микробактериальная деятельность наблюдается в костных остатках благодаря их природной пористой структуре, способствующей развитию микроорганизмов. Бактериальные колонии отмечаются внутри костных остатков, где вторичный коллофан заполняет туннели.

Фрагменты неламинированных матов синезеленых водорослей встречаются часто и, в принципе, в объеме фосфатных зерен Северо-Африканского – Ближневосточного фосфоритоносного бассейна составляют не менее 50–60 % всех диагностированных структур. Фосфатные фрагменты макро- и микроскелетов водорослей достаточно

распространены в фосфоритах Египта, и они являются почти обязательным элементом как в составе микробиальных матов, так и в межзерновом пространстве. Наблюдались водоросли с хаотичной нитчатой структурой, в порах которых развит микророзернистый шаровидный фосфорит. Различные фрагменты водорослей достаточно часто имеют первичную нитчатую структуру.

Самыми распространенными органическими остатками в отложениях свиты Дауи являются устричные раковины, отмечающиеся по всему разрезу формации. При микроскопических исследованиях установлено, что устричные раковины представлены вытянутыми, иногда волнисто-вытянутыми фиброзными фрагментами. Размер их колеблется от 0,1 до 3 мм и редко превышает последнее значение.

В целом устричные раковины состоят из скрытокристаллического, а также микрокристаллического кальцита. В некоторых исследованных шлифах видно, что устричные раковины частично фосфатизированы и окварцованы.

В фосфатоносных слоях нижней части свиты Дауи фрагменты и полные фоссилии фораминифер наблюдаются в небольшом количестве (< 7 %). Раковины фораминифер сложены микрокристаллическим кальцитом, иногда замещены фосфатным веществом и реже – кварцем. Полости раковин выполнены макрокристаллическим кальцитом, в отдельных случаях раковины фораминифер полностью фосфатизированы.

#### **Геохимическая характеристика исследуемых фосфоритовых зерен**

В рассматриваемых фосфоритах преобладающими минералами являются апатит, кальцит и кварц. Апатит представлен франколитом (карбонат-фторапатит). Средняя концентрация элементов в составе фосфоритовых пород, пеллетов и костных остатков приводится в табл. 1.

Области обильного развития апатита в шлифах были проанализированы с помощью микрозондового анализатора Jeol-6380 LV (ВГУ). Исследование фосфоритов под электронным микроскопом проводилось для определения химического состава разных типов фосфатных зерен, а также для получения более подробной информации об их минеральном составе и внутренних микроструктурах. Результаты химических анализов крупных и мелких элементов в фосфатах приведены в табл. 2–4.

Таблица 1

Средняя концентрация элементов в составе фосфоритовых пород, пеллетов и костных остатков

| Компонент                      | Фосфоритовые породы, % | Пеллеты, % | Костные остатки, % |
|--------------------------------|------------------------|------------|--------------------|
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 24                     | 38,08      | 37,6               |
| CaO                            | 41,83                  | 53,98      | 53,44              |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 2,62                   | 0,23       | 0,22               |
| MgO                            | 3,61                   | 0,27       | 0,16               |
| SiO <sub>2</sub>               | 9,15                   | 0,31       | 0,5                |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1,88                   | 0,1        | 0                  |
| Na <sub>2</sub> O              | 0,96                   | 0,82       | 0,78               |
| K <sub>2</sub> O               | 0,22                   | 0,07       | 0                  |
| SO <sub>3</sub>                | 7,53                   | 1,32       | 1,6                |
| CO <sub>2</sub>                | 7,6                    | –          | 4,76               |

Таблица 2

Распределение пеллетов в разных фосфатных зернах с использованием СЭМ-EDX системы

| Компонент | Пеллеты Красного моря, % |      |      |      |      |      | Пеллеты Абу Тартур, % |      |      | Бактериальные туннели в пеллетах, % |       |       |       |       |       |
|-----------|--------------------------|------|------|------|------|------|-----------------------|------|------|-------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
|           | 37,9                     | 38,2 | 38,1 | 37,6 | 39,2 | 38,9 | 38,3                  | 40,1 | 40,9 | 38,82                               | 38,37 | 39,29 | 37,77 | 38,46 | 39,39 |
| O         | 37,9                     | 38,2 | 38,1 | 37,6 | 39,2 | 38,9 | 38,3                  | 40,1 | 40,9 | 38,82                               | 38,37 | 39,29 | 37,77 | 38,46 | 39,39 |
| P         | 16,9                     | 16,8 | 16,2 | 16,2 | 17,7 | 17,6 | 17                    | 11,8 | 9,13 | 16,46                               | 17,04 | 16,9  | 16,4  | 16,5  | 16,9  |
| F         | 6,3                      | 5,29 | 4,58 | 6,5  | 3,5  | 3,81 | 5,59                  | 4,8  | 4,14 | 3,54                                | 4,74  | 2,68  | 6,79  | 5,54  | 3,09  |
| Ca        | 37,9                     | 38,7 | 39,3 | 38,2 | 38,7 | 38,6 | 36,9                  | 27   | 20,2 | 38,2                                | 39,2  | 39,43 | 37,24 | 37,3  | 38,3  |
| Cl        | 0,18                     | 0,21 | 0,28 | 0,01 | 0,12 | 0,16 | 0,04                  | 0,13 | 0    | 0,48                                | 0,04  | 0     | 0,17  | 0,19  | 0,09  |
| Si        | 0                        | 0,28 | 0,19 | 0,5  | 0,06 | 0    | 0,26                  | 7,17 | 0,63 | 0,69                                | 0     | 0,56  | 0,51  | 1,11  | 0,7   |
| Al        | 0                        | 0    | 0    | 0,11 | 0,04 | 0,01 | 0,14                  | 2,65 | 0,25 | 0,01                                | 0     | 0,03  | 0,13  | 0,19  | 0,17  |
| S         | 0,51                     | 0,46 | 0,68 | 0,32 | 0,46 | 0,32 | 1,27                  | 1,09 | 10,6 | 0,62                                | 0,41  | 0,42  | 0,53  | 0,49  | 0,57  |
| Fe        | 0,08                     | 0,09 | 0,33 | 0,32 | 0    | 0,35 | 0,43                  | 2,21 | 12,9 | 0,15                                | 0,02  | 0     | 0,11  | 0,11  | 0,05  |
| K         | 0                        | 0,01 | 0,1  | 0,01 | 0    | 0    | 0                     | 0,97 | 0,12 | 0,29                                | 0,08  | 0,08  | 0     | 0     | 0,05  |
| Mg        | 0,19                     | 0,1  | 0,22 | 0,24 | 0,15 | 0,21 | 0,24                  | 0,88 | 0,3  | 0,79                                | 0,13  | 0,59  | 0,37  | 0,12  | 0,72  |

Таблица 3

Распределение костных остатков в разных фосфатных зернах с использованием СЭМ-EDX системы

| Компонент | Зубы, % | Кости, % |      |      | Костный матрикс, % | Бактериальные туннели в костях, % |      | Коллофан, % |
|-----------|---------|----------|------|------|--------------------|-----------------------------------|------|-------------|
|           |         | 29,9     | 37,4 | 38,2 |                    | 37,5                              | 36,8 |             |
| O         | 38,2    | 29,9     | 37,4 | 38,2 | 38,6               | 37,5                              | 36,8 | 38,94       |
| P         | 12,1    | 12,5     | 16,1 | 16,7 | 16,5               | 16,2                              | 16,7 | 16,27       |
| F         | 5,25    | 2,23     | 7,27 | 5,29 | 4,36               | 6,36                              | 8,4  | 4,42        |
| Ca        | 33,8    | 30,6     | 37,9 | 38,6 | 39                 | 38,7                              | 37,7 | 36,2        |
| Cl        | 0,42    | 0,86     | 0,22 | 0,15 | 0,05               | 0,13                              | 0,23 | 0,07        |
| Si        | 0,69    | 0,47     | 0,45 | 0    | 0,27               | 0                                 | 0,08 | 0,2         |
| Al        | 0       | 0,35     | 0    | 0    | 0                  | 0,06                              | 0,09 | 0,3         |
| S         | 0,62    | 0,18     | 0,56 | 0,73 | 0,83               | 0,48                              | 0,06 | 1,52        |
| Fe        | 1,06    | 0,13     | 0    | 0,35 | 0,28               | 0,15                              | 0,08 | 0,87        |
| K         | 0       | –        | 0    | 0    | 0,01               | 0                                 | 0    | 0           |
| Mg        | 0,01    | –        | 0,17 | 0,03 | 0,05               | 0,41                              | 0,03 | 0,15        |

Распределение водорослей в разных фосфатных зернах с использованием СЭМ-EDX системы

| Компонент | Водоросли, % |       |       |       |       |       |       |       |
|-----------|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|           | O            | 32,58 | 34,89 | 32,05 | 38,35 | 39,53 | 37,43 | 37,99 |
| P         | 12,2         | 14,1  | 13,6  | 16,15 | 17,08 | 15,92 | 15,8  | 16,1  |
| F         | 3,62         | 6,28  | 4,46  | 4,46  | 2,61  | 5,97  | 5,7   | 0     |
| Ca        | 27,9         | 31,5  | 31,2  | 37,49 | 36,88 | 35,54 | 36,95 | 36,18 |
| Cl        | 0,15         | 0,18  | 0,04  | 0,23  | 0,41  | 0,26  | 0,03  | 0,56  |
| Si        | 0,36         | 0,1   | 0     | 0,19  | 0,17  | 0,31  | 0,28  | 0,12  |
| Al        | 0,21         | 0,11  | 0     | 0     | 0,09  | 0,1   | 0,12  | 0,03  |
| S         | 0,96         | 0,9   | 1,04  | 1,01  | 1,08  | 0,69  | 1,16  | 1,17  |
| Fe        | 11,6         | 7,75  | 0,79  | 0,75  | 0,78  | 2,68  | 0,97  | 5,5   |
| K         | 0,01         | 0     | 0     | 0,13  | 0,01  | 0,12  | 0,17  | 0     |
| Mg        | 0,17         | 0,12  | 0,07  | 0,2   | 0,49  | 0,09  | 0,14  | 0,45  |

Анализы с использованием SEM-EDS различных фосфатных зерен, в том числе сложенных скрытокристаллическим апатитом, заполняющим пеллеты, их ядра и края, зубы рыб, кости и другие фосфатные фрагменты морских организмов, показывают химическое и минералогическое сходство указанных фоссилий. SEM анализы подтверждают, что фосфатные зерна состоят из P, Ca, F, Cl, S и частично Si и Na, которые входят в кристаллическую структуру апатита. Содержание элементов, входящих в кристаллы апатита, показывает, что количество P колеблется от 11,8 до 17,08 %, Ca – от 20,15 до 39,27 %, F – от 2,23 до 8,4 %, а Cl – от 0 до 0,86 %.

#### Копролитовые зерна и пеллеты

Широко распространенными компонентами в рассматриваемых фосфоритах являются фосфатные копролитовые зерна и пеллеты. Они составляют не менее 50 % общего объема фосфатных зерен. Одним из самых важных элементов, входящих в состав фосфоритоносных пород, является фосфор со значительным количеством кальция, фтора и кремния. Случаи замещения фосфора кальцием, кремнием и натрием, а также фтором в фосфоритах известны ранее [5].

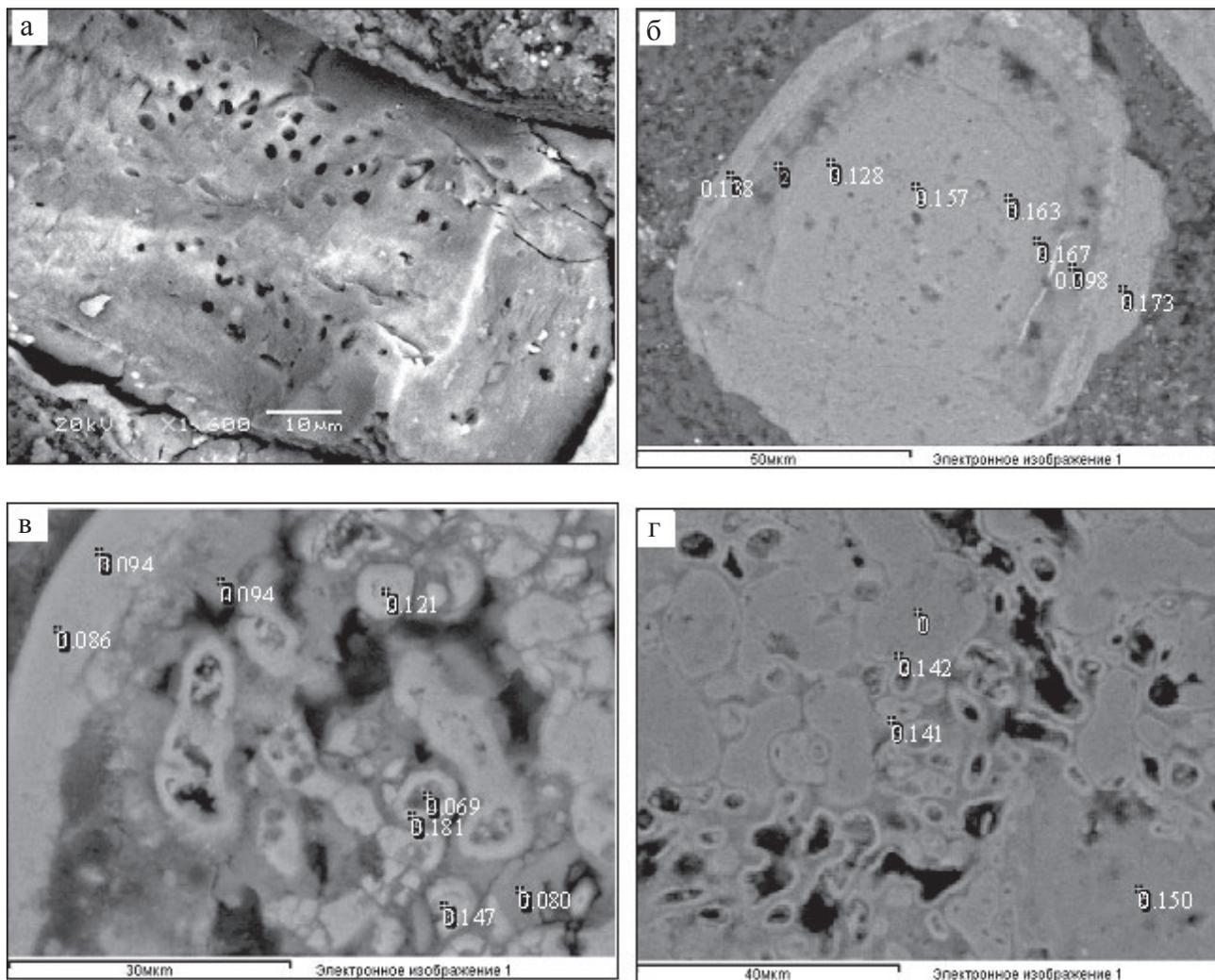
При исследовании концентраций фосфора в фосфоритовых копролитовых зернах и пеллетах очевидно, что содержание фосфора характеризуется большим диапазоном (9,13–16,91 %). Надо отметить, что количество фосфора в пеллетах фосфоритов района Кусейр – Сафага (среднее 16,54 %) больше, чем в аналогичных фосфатных пеллетах района Абу Тартур (среднее 12,3 %) (табл. 2). Также в изученных породах встречаются оолитовые текстуры, представленные фосфатными пеллетами зонального строения. Иногда они имеют три раз-

личных зоны с разными цветами. Содержание фосфора при зональном строении достигает 17,72 %. По результатам химических анализов видно, что концентрации фосфора связаны с содержанием в породах углерода. Фосфор обычно имеет биологическое происхождение, однако в некоторых случаях отмечается его хемогенное перераспределение (рис. 1).

Между кальцием и фосфором отмечается положительная корреляция, указывающая на совместное их нахождение в кристаллических решетках фосфатных минералов. CaO в пеллетах и биокластах имеет высокое содержание (53,98 и 53,44 % соответственно) по сравнению с фосфатными породами, свидетельствующее в целом об основной концентрации кальция в фосфатных минералах.

Пирит распространен во всех фосфоритовых породах исследуемых месторождений. При СЭМ исследовании фосфатных пород разных месторождений количество пирита увеличивается в фосфоритах района Абу Тартур. Поэтому возрастание концентраций серы и железа хорошо коррелируется в фосфоритах района Абу Тартур. Пирит представлен кубическими и октаэдрическими кристаллами. Он образуется в восстановительных условиях, а в окислительных средах замещается гипсом и гематитом.

Результаты СЭМ показывают заметные концентрации фтора, значительно варьирующие в исследованных зернах фосфоритов. Это указывает на большую роль этого элемента в формировании осадочного апатита и сохранении его в отложениях [6]. Идеальное содержание фтора в составе фторапатита колеблется от 1,2 до 3,7 % [7]. Формирование апатита в основном происходит в зоне максимальных концентраций F и PO<sub>4</sub> в толще осадков несколькими сантиметрами ниже границы раз-



**Рис. 1.** Электронно-микроскопические снимки фосфоритов. Фосфатизированные копролитовые фрагменты с разными биологическими структурами в исследованных фосфоритах Египта: а – удлиненное фосфатное зерно органического происхождения, подвергнувшееся бактериальной переработке с созданием тоннелей; б – округлое фосфатное зерно окружено несколькими тонкими фосфатными оболочками; в, г – бактериальной деятельности с разными формами проводящих туннелей в фосфатных пеллетах биологического мата. Цифры указывают отношение между фтором и оксидом фосфора

дела вода – дно [8–10] за счет ресурсов фосфора, заключенных в поровых водах [1]. Вход фтора в состав апатита уменьшает его растворимость и количество дефектов кристаллической решетки и повышает устойчивость минерала [6]. Уменьшение растворимости F-обогащенного апатита вызвано образованием (ОН-F) связи, в результате чего мобильность анионов в каналах строения апатита исчезает.

Содержание фтора в пеллетах фосфорита колеблется от 3,5 до 6,3 %. Увеличение концентрации фтора происходит в результате бактериального растворения и переобразования фторапатита. Иногда коллофановые пеллеты зональны, что выражается в их блоковости и потемнении цвета в

пределах или на краях пеллет. Цвет является продуктом разрушения восстановленных Fe-компонентов (пирит) в фосфатных пеллетах [11]. В этих зональных пеллетах в зонах различное содержание фтора (4,58–6,44 %) и фосфора (17,72 %), что, возможно, происходит из-за различной скорости осаждения апатита. Аналогичные микрослои могут быть интерпретированы как результат вариации темпов роста апатита [12; 13] или роста микробактериальной обстановки, создающей субстрат для накопления франколита [14].

#### Фрагменты костей и зубов

Фосфатные биокласты в исследуемых фосфоритах представлены фрагментами раковин беспоз-

воночных – костными остатками и зубами позвоночных морских организмов. Костные остатки и зубы обычно фоссилизируются и фосфатизируются. Фосфатизация проявляется в заполнении фосфатом полостей костной ткани, кристаллизации волокнистого аморфного костного фосфата и преобразовании его в микрогранулярный тонкокristаллический фосфат с одновременным преобразованием гидроксилapatита во фторкарбонатапатит [1]. Современные фосфориты связаны с высокой биологической продуктивностью, и апатит образуется в результате деградации органических веществ.

Содержание фосфора в фрагментах костей и зубов колеблется от 12,54 до 16,7 %. Современные костные остатки более обогащены фосфатом, чем древние раковины. Концентрация же карбонатов в древних костных остатках больше, чем в современных остатках, из-за замещения группы фосфата ( $\text{PO}_4$ ) карбонатом [15]. Низкое содержание фосфора в костных фрагментах обусловлено не только заменой фосфата карбонатом, но и замещением фосфатных минералов кремнеземом [2].

Содержание фтора в костных остатках колеблется от 2,23 до 7,27 % и достигает 5,25 % в фрагментах зубов. Фтор включается в костные ткани в результате замены ионов  $\text{OH}^-$  в кристаллах гидроксилapatита [16]. Большой диапазон содержания фтора в костных остатках зависит от доступности изменений в их пористых структурах. Метастабильный фосфатный кальций осаждается первым и впоследствии заменяется стабилизированным карбонат-фторапатитом (КФА) из-за повышенных концентраций  $\text{CO}_3$  и F. Аналогичным образом сохранение биологического апатита в естественной среде предполагает быстрое поглощение фтора во время диагенеза. Остатки рыб в осадках шельфа Намибии имеют до 2 % фтора [17], а геологически более древние костные остатки характеризуются обогащением фтором [18]. Хлор может быть включен в кристаллическую решетку апатита наряду с фтором [18; 19]. В исследуемых биологических остатках содержание хлора колеблется от 0,05 до 0,86 %. Наряду с этим, содержание фтора уменьшается от 7,27 до 2,23 % с увеличением количества хлора, что свидетельствует о переходе от фторапатита к хлорапатиту [20]. Современные фосфориты обогащены хлором по сравнению с древними. Его содержание в океанических и континентальных фосфоритах увеличивается со степенью литификации фосфоритов [19].

Примеси Fe, Mg, S, Si и Al в химическом составе биологических фрагментов встречены в незначи-

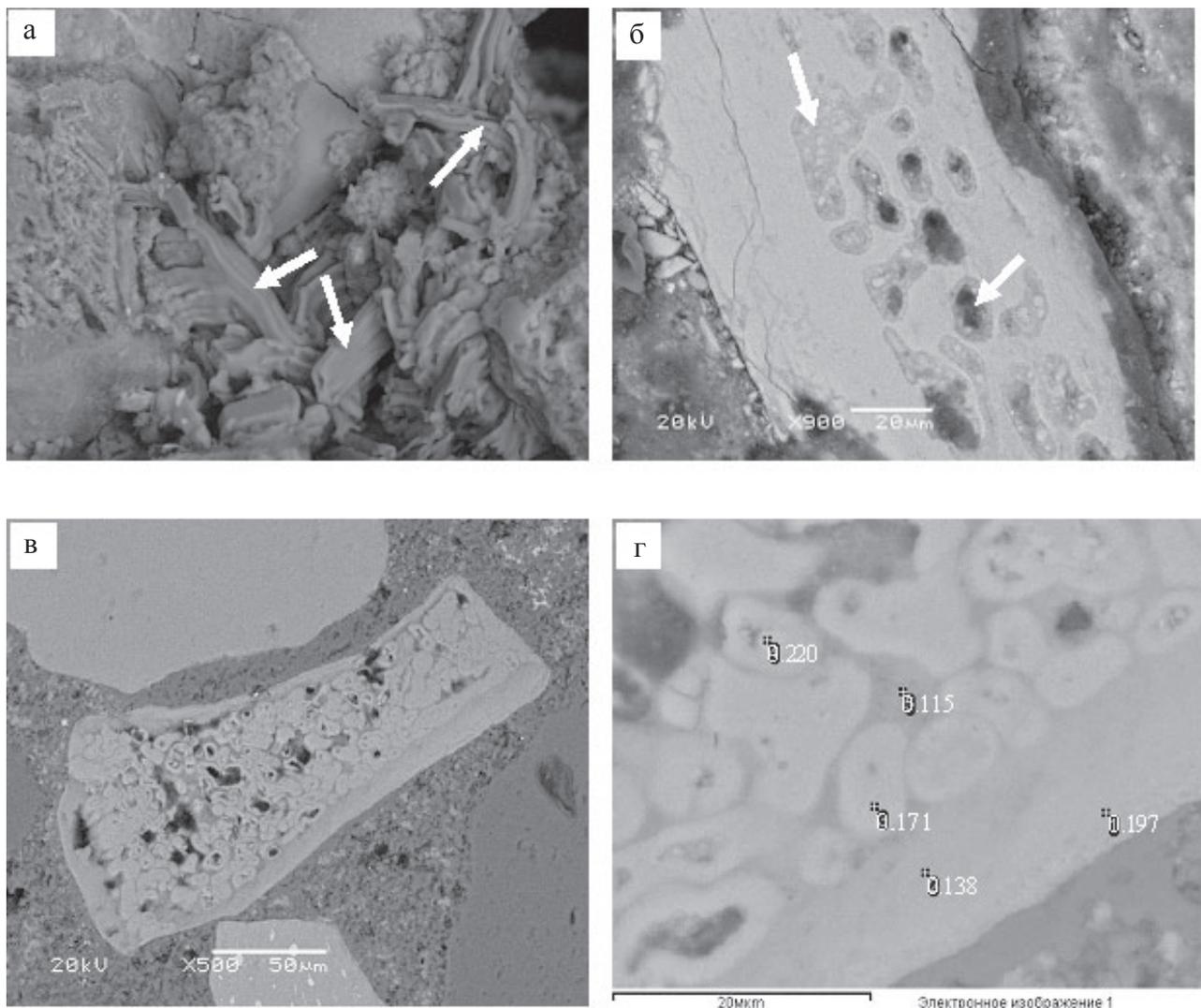
тельном количестве. Они связаны с пиритом и глинистыми минералами, содержащимися в фосфоритовых породах.

### Бактерии и содержание фтора

В числе известных минералов биологического происхождения наряду с карбонатами и силикатами важное место занимают фосфаты. При изучении микроструктур различных типов фосфоритов с помощью электронного микроскопа установлено, что ключевую роль в синтезе апатита из органических фосфорсодержащих соединений в морской среде играют бактерии [21]. Они же участвуют в растворении органических и минеральных соединений фосфора в морских осадках [1]. Бактериальные колонии отмечаются внутри фосфатных пеллет и костных остатков, где вторичный коллофан заполняет туннели (рис. 1, 2). Микробактериальные формы широко распространены в костных остатках. Среди них различают бактерии и цианобактерии, находящиеся внутри микробактериальных туннелей в морских захороненных костных остатках. Образование костных туннелей вызвано растворением минеральных и органических матриц костей.

Обогащение фтором (2,34–8,4 %) в исследуемых зернах фосфоритов обусловлено микробной активностью. Оно ограничено и тесно связано с местами микробного действия в костных тканях и пеллетах. Современные фосфориты формируются в результате разрушения органических веществ. Образование апатита в осадках затруднено на большей глубине из-за увеличения концентрации карбоната [9] и сокращения количества фтора в воде.

Как и во многих фосфоритовых пеллетах, активная микробактериальная деятельность наблюдается в костных остатках благодаря их первичной пористой структуре, способствующей развитию микроорганизмов. Бактериальная колония развивается внутри костных остатков, где вторичный коллофан заполняет туннели. Микробные туннели постепенно вытесняют костный матрикс. Как правило, края микробных туннелей, выполненные карбонатапатитом, светлее непористых участков костной ткани. Во всех случаях фосфат в бактериальных туннелях значительно больше обогащен фтором, чем другие места фосфоритовых зерен. Анализы СЭМ показывают, что концентрация фтора в бактериальных туннелях достигает 8,4 %. Туннелирование костей и пеллет обычно производится путем растворения минеральных и органических матриц с помощью грибковых метаболи-



**Рис. 2.** Электронно-микроскопические снимки различных форм бактериальной деятельности в фосфоритах: а – удлиненные микробные трубчатые формы, растущие в разных направлениях; б – постепенная бактериальная активность в костном остатке; в – бактериальная колония внутри костного остатка; г – то же, большее увеличение. Цифры указывают отношение между фтором и оксидом фосфора

ческих кислот [22]. В изученных фосфоритовых зернах туннелирование производится отложением скрытокристаллического карбонатфторапатита (КФА) в туннелях. Результаты исследований показывают, что эти образованные КФА обогащены фтором, который иногда замещается хлором.

В фосфоритовых пеллетах и костных остатках хорошо видно, что отношение между оксидами кальция и фосфора в новом апатите, образующемся в бактериальных туннелях ( $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$  – 1,38–1,42 и 1,38–1,45 соответственно) незначительно выше, чем в участках, где отсутствует бактериальная деятельность ( $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$  – 1,34 апатита исходного и 1,41–1,44 апатита в туннелях). С другой стороны, отношение  $\text{F}/\text{P}_2\text{O}_5$  в бактериальных туннелях пеллетов и костных остатках достигает

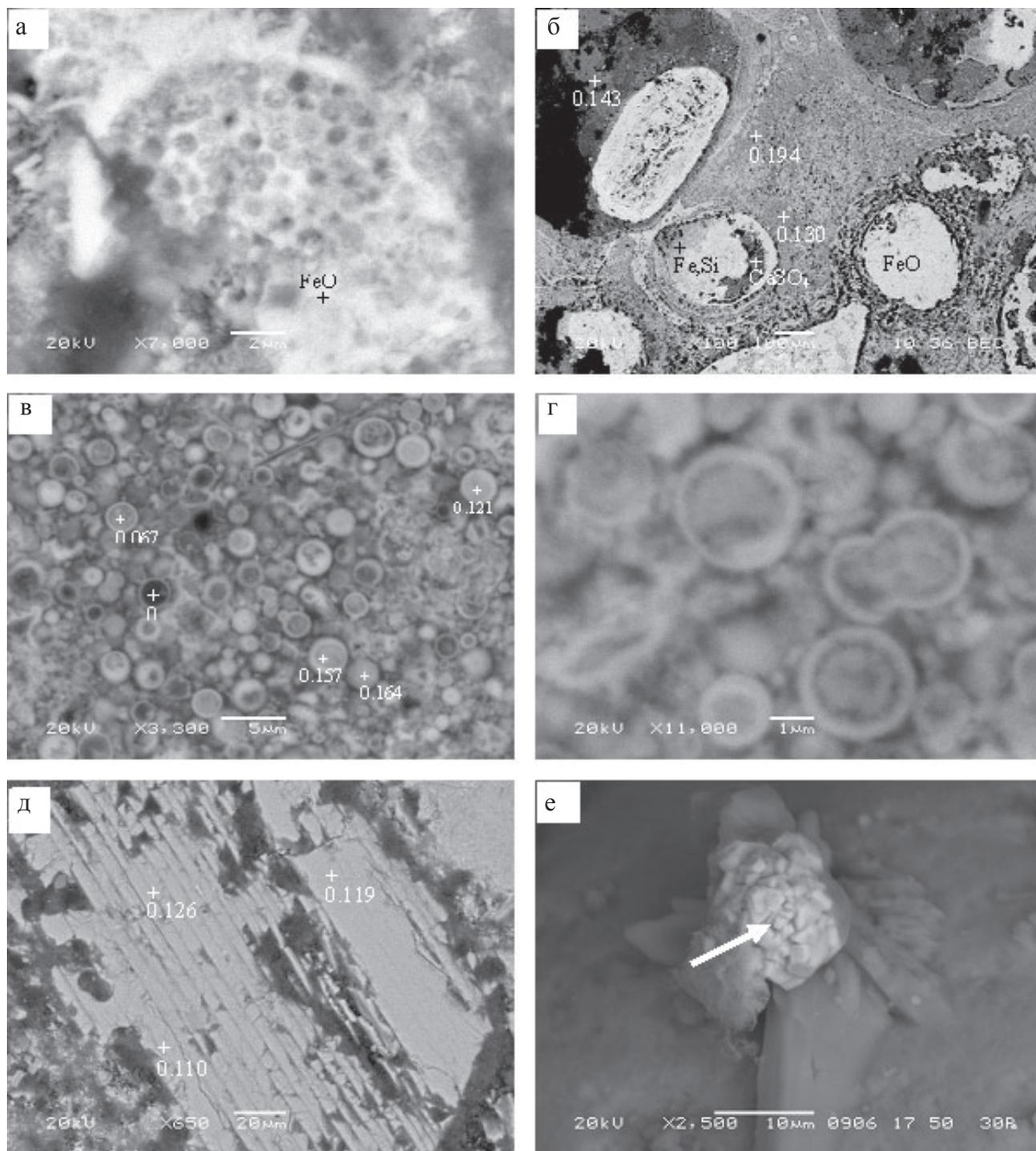
0,181 и 0,220 соответственно. В пеллетах оно колеблется от 0,086 до 0,173, в костных остатках – 0,138 до 0,197. Следует отметить, что новая генерация КФА образована переосаждением гидроксилатапатита за счет разрушенного процессами бактериальной деятельности раннего апатита. Большая часть вторичного фтора в новообразованном апатите зависит от условий, в которых фосфатные зерна захоронены.

### Водоросли

Фрагменты матов сине-зеленых водорослей встречаются часто и в объеме фосфатных зерен Северо-Африканского – Ближневосточного фосфоритоносного бассейна составляют не менее 50–60 % всех диагностированных структур [1]. Резуль-

таты изучения в СЭМ показали, что зерна рассмотренных фосфоритов являются фрагментами фосфатизированных микробактериальных матов, развитых по фосфатизированным водорослям (рис. 3). Фосфатные фрагменты макро- и микро-

скелетов водорослей достаточно распространены в исследуемых фосфоритах. Они являются почти обязательным элементом как в составе микробактериальных матов, так и в межзерновом пространстве. Содержание  $P_2O_5$  в остатках водорослей (среднее



**Рис. 3.** Электронно-микроскопические снимки разных видов водорослей в фосфоритах: а – фосфатное зерно биологического мата (водорослей), оксиды железа светлого цвета заполняют поры раковин; б – подобная форма водорослей; в – фосфатные участки микробактериального мата водорослей с равномерной округлой формой; г – то же, большее увеличение; д – фосфатное зерно-фрагмент водорослей; е – кристаллы пирита, развитые на фосфатном зерне

37,14 %) немного меньше, чем в пеллетах и костных остатках (38,1 и 37,6 соответственно). CaO в химическом составе водорослей колеблется от 49,72 до 52,46 % (среднее 51,22 %). Сходное отношение CaO/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> отмечается в остатках водорослей (CaO/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – 1,32–1,43), в пеллетах и костных остатках (1,34 и 1,41–1,44 соответственно). Следует отметить, что содержание CaO в фосфоритовых зернах связано с фосфатными минералами. В значительном количестве фтор входит в химический состав водорослей (F – 0–5,97 %). Малое содержание фтора вызвано замещением его хлором (Cl – 0,03–0,56 %). Значительное количество железа отмечается в химическом составе водорослей. Исследование в СЭМ показало, что пирит находится в порах и на остатках водорослей. Железо входит в сульфиды (пирит) и оксидные минералы (гематит).

В результате эксперимента окисления пирита и перехода железа из двухвалентной формы в трехвалентную количество сульфата не меняется [23]. Он в незначительном количестве входит в состав апатита. Карбонат фторапатит (франколит) представлен общей формулой Ca<sub>10-a-b</sub> Na<sub>a</sub> Mg<sub>b</sub> (PO<sub>4</sub>)<sub>6-x</sub> (CO<sub>3</sub>)<sub>x-y-z</sub> (CO<sub>3</sub>·F)<sub>y</sub> (SO<sub>4</sub>)<sub>z</sub> F<sub>2</sub>, что определяет замену фосфора (PO<sub>4</sub>) ионами сульфата в решетке минерала [22; 24].

### Заключение

Таким образом, изучение геохимии фосфоритов Египта показывает, что в осаждении фосфата, его перераспределении при диагенезе большую роль играло органическое вещество и бактериальная деятельность. Они обусловили поведение не только фосфора в литогенезе, но и сопутствующих ему элементов – кальция, сульфат-иона, фтора, хлора с образованием разных генераций апатита.

Бактериальной деятельностью можно объяснить повышенное содержание фтора в фосфатном веществе, превышающее теоретически возможное для КФА. Этот факт требует дальнейшего изучения.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Батурин Г. Н. Фосфориты на дне океанов / Г. Н. Батурин. – М. : Наука, 1978. – 231 с.
2. Абдель Мугхни М. В. Роль биоса в формировании фосфоритов района Кузейр – Сафага (побережье Красного моря, Египет) / М. В. Абдель Мугхни, С. М. Пилюгин // Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Геология. – 2010. – № 1. – С. 84–93.
3. Sharafeldine A. A. Some geological aspects of the Egyptian phosphorites / A. A. Sharafeldine. – Egypt, 1999. – 293 p.

4. Soliman S. M. Petrology of the phosphorite deposits, Quseir area, Egypt / S. M. Soliman, K. M. Amer // Arab. Miner. Pet. Assoc. – Egypt : Trans. Cairo, 1972. – V. 27, № 1. – P. 19–48.

5. Cheny T. Sechura phosphate deposits / T. Cheny // Economic Geology. – 1979. – № 74. – P. 232–259.

6. Knubovets R. Structural mineralogy and properties of natural phosphates / R. Knubovets // Amundson N. R. Reviews in Chemical Engineering / N. R. Amundson, D. Luss. – London, 1994. – P. 161–216.

7. Nriagu J. O. Phosphorite minerals: their properties and general mode of occurrence / J. O. Nriagu. – Berlin : Springer-Verlag, 1984. – 44 p.

8. Froelich P. N. Pore water fluoride in Peru continental margin sediments: uptake from seawater / P. N. Froelich // Geochimica et Cosmochimica. – 1983. – № 47. – P. 1605–1612.

9. Glenn C. R. Pore water, petrologic and stable carbon isotopic data bearing on the origin of Modern Peru margin phosphorites and associated authigenic phases / C. R. Glenn // Phosphate Deposits of the World, Neogene to Modern Phosphorites / W. C. Burnett [et al.]. – Camb. : CUP, 1990. – V. 3. – P. 47–61.

10. Jahnke R. A. The present day formation of apatite in Mexican continental margins sediments / R. A. Jahnke // Geochimica et Cosmochimica. – 1983. – № 47. – P. 259–266.

11. Jarvis I. geochemistry of phosphatic chalks and hardgrounds from the Santonian to early Campanian (Cretaceous) of northern France / I. Jarvis // Journal of the Geological Society. – London, 1980. – № 137. – P. 705–721.

12. Bitter M. R. Origin of the phosphatic nodules and cements in the Upper Cretaceous Fromiter Formation, Natrona Country, Wyoming / M. R. Bitter // Mountain Geology. – 1986. – V. 23, № 2. – P. 45–50.

13. Marshal-Neill G. Authigenic phosphate nodules (Late Cretaceous, northern Ireland) as condensed succession microarchives / G. Marshal-Neill, A. Ruffel // Cretaceous Research. – 2004. – № 25. – P. 439–452.

14. Phosphorite geochemistry: state of art and environmental concerns / I. Jarvis [et al.] // Ecologiae Geol. – 1994. – № 87. – P. 643–700.

15. Rey C. Chemical Diversity of Apatites / C. Rey, H. Combes // Science and Technology. – 2006. – V. 49. – P. 27–36.

16. Mc Clellan G. H. Mineralogical and chemical variation of francolites with geological time / G. H. Mc Clellan, S. J. Van Kauwenbergh // J. Geol. Soc. – 1991. – № 48. – P. 809–812.

17. Price N. B. The geochemistry of phosphorites from the Namibian shelf / N. B. Price, S. E. Calvert // Chem. Geol. – 1978. – № 23. – P. 151–170.

18. Gulbrandsen R. A. Physical and chemical factors in the formation of marine apatite / R. A. Gulbrandsen // Econ. Geol., 1969. – № 64. – P. 365–382.

19. Baturin G. N. Chlorine in Phosphorites and Bone Phosphate from Oceanic and Marine Deposits / G. N. Ba-

turin // Lithology and mineral resources. – 2005. – V. 40, № 1. – P. 56–67.

20. *Gilinskaya L. G.* Implication of Electron Paramagnetic Resonance for the Study of Calcium Phosphate, *Issledovanie fosfatov kal'tsiya fizicheskimi metodami (Study of Calcium Phosphates by Physical Methods)* / L. G. Gilinskaya. – Novosibirsk : Nauka, 1979. – P. 39–55.

21. *Сенин Ю. М.* Фосфор в донных осадках шельфа юго-западной Африки / Ю. М. Сенин // Литология и полезные ископаемые. – 1970. – № 1. – С. 11–26.

22. *Piepenbrink H.* Examples of chemical changes during fossilization / H. Piepenbrink // *Appl. Geochem.* – 1989. – № 4. – P. 273–280.

23. *Mazumdar A.* Abiotic oxidation of pyrite by Fe (III) in acidic media and its implications for sulfur isotope measurements of lattice-bound sulfate in sediments / A. Mazumdar, T. Goldberg, H. Strauss // *Chemical Geology.* – 2008. – № 253. – P. 30–37.

24. *Mc Clellan G. H.* Mineralogy of carbonate fluorapatites / G. H. Mc Clellan // *J. Geol. Soc.* – 1980. – № 137. – P. 675–681.

*Воронежский государственный университет*

*М. В. Абдель Мугхни, аспирант кафедры исторической геологии и палеонтологии*

*m\_wageeh@yahoo.com и mwageeh1@gmail.com*

*Тел. 8-951-861-58-15*

*Voronezh State University*

*M. W. Abd el-Moghny, student Ph.D. of Department of Historical Geology and Paleontology*

*m\_wageeh@yahoo.com and mwageeh1@gmail.com*

*Tel. 8-951-861-58-15*