

Parageneza fosforytów i ewaporatów w fanerozoiku

Oleg I. Petryczenko*

Paragenesis of phosphorite-bearing and evaporite formations during the Phanerozoic

Summary. The problem of relations between phosphorite-bearing and evaporite formations has been repeatedly discussed during the last two decades. Evolution of evaporite formations in Phanerozoic and its relation to the chemical composition of marine water [8, 10] makes possible to reconsider this problem. The results are summarized in Fig. 1 that includes the data on cooccurrence of phosphorite-bearing and evaporite formations.

It was concluded that there exists a direct relation between the intensity of evaporite and phosphorite-bearing carbonate accumulations during the Phanerozoic. This relation is even more clear for sedimentary basins in which marine waters were of chlorine-calcium type.

The study was partly supported by International Science Foundation, grant no. VCM000.

Jednym z rezultatów publikacji w ostatnich latach syn-tez, dotyczących utworów fosforytonośnych i ewaporatowych [3, 12, 20–22], jak również nowych wyobrażeń o geochemii kopalnych basenów ewaporatowych i ewolucji chemicznej oceanu [8, 10], jest możliwość zestawienia danych rządzących prawidłowościami akumulacji fosforu oraz niektórymi cechami powstawania ewaporatów. Koncepcję istnienia przyczyn, warunkujących wspólne występowanie ewaporatów i licznych formacji fosforytonośnych omówiono w wielu pracach [1–3, 17 i in.]. Główną uwagę w tych pracach zwrócono na konstrukcję i opis możliwych modeli geologicznych kopalnych basenów, prowadzących do sedymentacji utworów ewaporatowych i fosforytonośnych, przy czym akcentowano, iż podstawowa masa fosforu osadzała się w basenach przygotowawczych.

Potwierdzeniem takiego rozdziału składników chemicznych w procesie migracji i parowania wód morskich jest niska zawartość fosforu w skałach ewaporatowych: w iłach solonośnych wynosi ona 0,02%, w gipsach i anhydrytach — 0,001%, a w soli kamiennej — 0,001%, tj. nawet w iłach solonośnych zawartość fosforu jest prawie cztery razy niższa niż zawartość kłarkowa w skałach osadowych (0,077% — [6]). Liczne — wykonane przeze mnie — analizy skał, minerałów i roztworów ewaporatowych, występujących na obszarze Ukrainy, potwierdzają pogląd o bardzo niskiej zawartości fosforu w ewaporatach (<0,005%). Dokładniej w literaturze opisano rzadkie znaleziska akcesorycznych minerałów fosforytonośnych (kolofanu, wagnerytu, apatytu i in.) wśród utworów ewaporatowych [5, 9, 15, 16], które to znaleziska zwracają uwagę na konieczność zbadania geologicznego zachowania się fosforu w procesie halogenezy. W związku z tym, że w literaturze brak podobnych zestawień, przeprowadzono laboratoryjne badania eksperymentalne odparowywania morskich roztwo-

rów od etapu akumulacji węglanu wapnia do wytrącenia się biszofitu.

Stwierdzono, że fosfor, który znajduje się w roztworze w formie anionu HPO_4^{2-} , zaczyna przechodzić do osadu razem z węglanem wapnia, przy ogólnej mineralizacji roztworów nieco poniżej 75–80 g/l i gęstości 1,05–1,06 g/cm³ przy temp. 20–25°C. Na długo przed wytrąceniem się gipsu praktycznie cały fosfor przechodzi do osadu, a pozostała część stopniowo zmniejsza się w miarę krystalizacji halitu. W związku z tym, określony interes przedstawiają zestawienia łącznej rozpuszczalności soli $\text{P}_2\text{O}_5\text{--CaSO}_4$ i $\text{P}_2\text{O}_5\text{--CaCO}_3$ w wodzie [4, 18], potwierdzające wnioski o istnieniu ściślejszych związków fosforu z węglanem wapnia niż z siarczanem wapnia. Tym samym można podsumować, że w procesie halogenezy sole fosforu bezpośrednio nie uczestniczą. Pojedyncze znaleziska minerałów fosforonośnych wśród utworów potasonośnych, np. stwierdzenie luneburgitu na Przedkarpaciu [7], są raczej wyjątkiem niż regułą. Niektóre lokalne koncentracje tego składnika wśród utworów potasowych są w oczywisty sposób związane z procesami epigenetycznymi.

Rozwiązanie zarysowanego problemu może być rozwiązane przez zestawienie danych o ilości ewaporatów i fosforu, występujących w określonym czasie geologicznym. Te wielkości (w przeliczeniu na 1 mln lat) zostały obliczone na podstawie opublikowanych danych [3, 12, 20] i przedstawione w tab. 1.

Już wstępna analiza statystyczna tych danych pozwala wysnuć wniosek, że istniejący prosty związek korelacyjny równy 0,5 (progowa wartość współczynnika wynosi 0,4) wykazywany tylko między intensywną akumulacją ewaporatów i fosforu, związanego z utworami węglanowymi. Intensywność depozycji fosforu w utworach terygenicznych bądź wulkanoklastycznych nie jest uwarunkowana procesami halogenezy. Z tego względu, poniżej są rozważane tylko te prawidłowości rozmieszczenia złóż fosforu, które są związane z utworami węglanowej pokrywy osadowej kontynentów. Ten globalny związek poglądowo jest odzwierciedlony na ryc. 1 w formie pokrywających się ze sobą krzywych intensywności nagromadzenia fosforu i ewaporatów w historii Ziemi w ciągu ostatnich 600 mln lat (tab. 1).

Poczynając od wendy, który charakteryzował się nieznacznym rozmiarem ewaporatyzacji wód morskich [20] oraz akumulacji fosforytowej związanej z utworami węglanowymi [3], rola tych procesów stopniowo wzrastała i już we wczesnym kambrze osiągnęła maksymalne znaczenie dla całego fanerozoiku. Od środkowego kambru do wczesnego dewonu następowało stopniowe ograniczanie intensywności sedymentacji, zarówno ewaporatów, jak i węglanów fosforytonośnych. Dopiero w środkowym i późnym dewonie znowu powstały bardziej sprzyjające warunki dla sedymentacji rozważanych utworów. Po późnym dewonie intensywność powstawania znów zaczęła się zmniejszać.

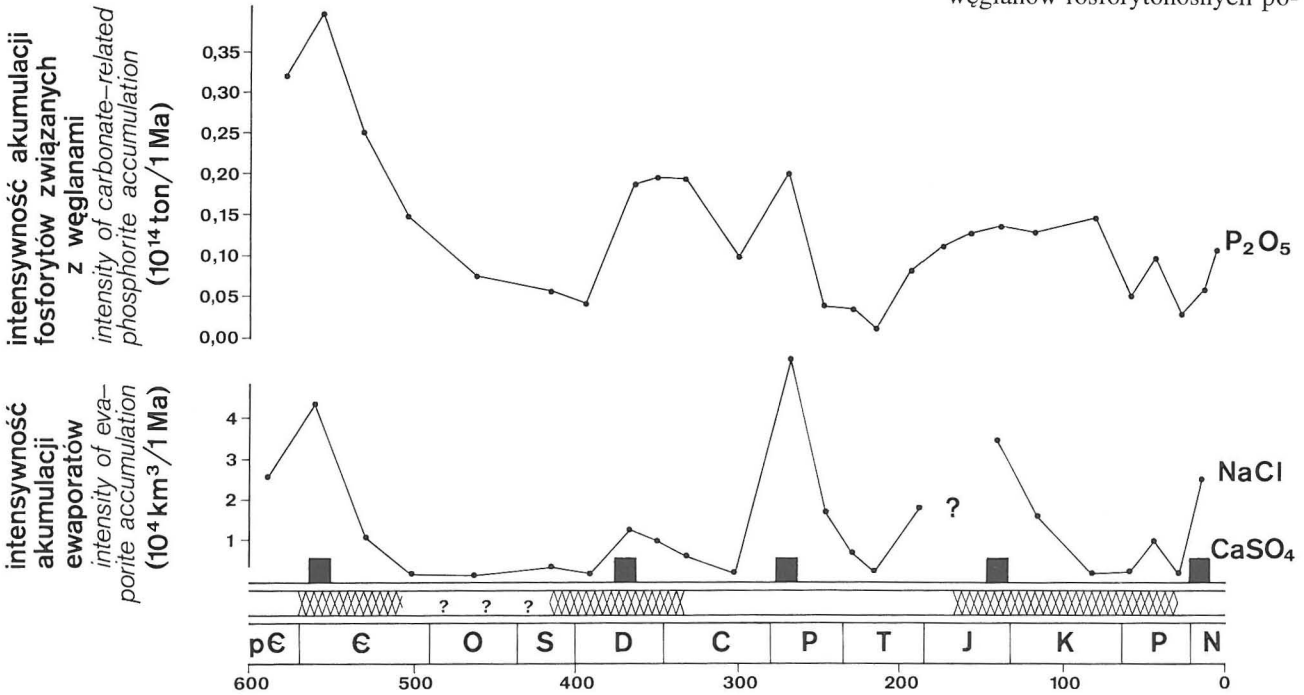
Intensywna sedymentacja fosforu w permie pokrywała się z ogromną akumulacją ewaporatów; szczególnie dobitnie ten związek zaznaczył się w basenie Phosphoria (USA). Późny perm i praktycznie cały trias charakteryzują się znacznym obniżeniem procesów sedymentacji chemogenicz-

*Instytut Geologii i Geochemii Surowców Energetycznych, Narodowa Akademia Nauk Ukrainy, ul. Naukowa 3a, 290053 Lwów (Ukraina)

Tab. 1. Intensywność akumulacji fosforu, węglanów i ewaporatów w ciągu fanerozoiku (wg danych Ronowa, Janszyna i Żarkowa [3, 12])

Wiek		Intensywność akumulacji					
Okres	Epoka	ewaporatów 10 km ³ / 1 mln lat [20]	fosforu wśród utworów (10 ¹⁴ t / 1mln lat) [12]				węglanów 10 m ³ / 1 mln lat [20]
			teryge- nicznych	węglan- owych	wulkano- klastycznych	razem	
Neogen	Pliocen	0,14	1,57	0,11	0,29	1,97	0,26
	Miocen	2,50	1,19	0,06	0,38	1,63	1,17
Paleogen	Oligocen	0,17	0,92	0,03	0,17	1,12	0,52
	Eocen	0,95	0,81	0,10	0,38	1,29	2,18
	Paleocen	0,37	0,63	0,06	0,25	0,94	1,59
Kreda	K ₂	0,24	1,03	0,15	0,62	1,80	3,16
	K ₁	1,53	1,31	0,13	0,66	2,10	2,66
Jura	J ₃	3,53	0,71	0,14	0,29	1,14	3,06
	J ₂	0,07	1,40	0,13	0,40	1,93	2,96
	J ₁	0,12	1,18	0,12	0,29	1,59	2,54
Trias	T ₃	1,76	0,96	0,08	0,68	1,72	1,88
	T ₂	0,10	0,70	0,01	0,90	1,61	2,44
	T ₁	0,67	0,53	0,04	0,26	0,83	1,06
Perm	P ₂	1,76	0,80	0,04	0,30	1,14	0,91
	P ₁	5,52	0,56	0,20	0,84	1,60	4,45
Karbon	C ₂	0,08	0,60	0,10	0,25	0,95	2,23
	C ₁	0,64	0,48	0,20	0,88	1,56	5,59
Dewon	D ₃	0,93	1,07	0,20	1,53	2,80	5,11
	D ₂	1,19	1,13	0,19	1,25	2,57	4,83
	D ₁	0,08	0,83	0,04	0,50	1,37	1,54
Sylur	S	0,31	0,80	0,06	0,23	1,09	1,45
Ordowik	O	0,05	0,64	0,07	0,33	1,04	1,65
Kambr	Cm ₃	0,08	1,20	0,15	0,56	1,91	2,65
	Cm ₂	1,00	1,67	0,25	0,53	2,45	2,58
	Cm ₁	4,40	2,00	0,40	0,80	3,20	3,56

nej; dopiero w późnym triasie zno-
wu zaszły zmiany, przy czym sto-
pniowy wzrost intensywności se-
dymentacji, aż do późnej kredy
był typowy tylko dla węglanów
fosforytonośnych. Co się tyczy
ewaporatów, w literaturze istnie-
ją na ten temat bardzo rozbieżne
poglądy.
Zdaniem Ronowa [12] inten-
sywność sedymtacji ewapora-
tów we wczesnej jurze znacznie
się obniżyła i średnio wynosiła
0,12 x 10⁴ km³ na 1 mln lat, ostat-
nie prace Żarkowa [21, 23] na-
tomiał świadczą o czymś
przeciwnym: tylko w jednym bo-
wiem basenie północnosaharyj-
skim (jura dolna i środkowa)
wielkość ta wynosiła 0,36 x 10⁴
km³, tj. trzy razy więcej niż to
przyjęto dla całego świata [12].
Później warunki dla gromadze-
nia się ewaporatów i węglanów
fosforytonośnych były niesprzy-
jające — dopiero w eocenie za-
znaczyło się krótkotrwałe
zwiększenie intensywności ich
powstawania. Analogiczna zbież-
ność tych procesów była typowa
także dla miocenu.
Ogólnie biorąc można za-
uważyć, że epoki sedymtacji
węglanów fosforytonośnych po-



Ryc. 1. Zestawienie krzywych intensywności akumulacji fosforu (P₂O₅) związanego z utworami węglanowymi oraz ewaporatów (NaCl) (na podstawie [3, 10, 12, 20, 22]); czarnymi kwadratami zaznaczono także — pod krzywą NaCl — epoki maksymalnej depozycji siarczanów. W dolnej części rysunku schematycznie zaznaczono okresy rozwoju basenów ewaporatowych o siarczanowym (białe pole) i chloro-wapniowym (pole zakreskowane) składzie roztworów morskich

Fig. 1. Curves of intensity of carbonate-related phosphorus (P₂O₅) and evaporites (NaCl) (after [3, 10, 12, 20, 22]); black squares below the NaCl curve show periods of maximum sulphate. In the lower part of the figure are shown schematically periods of sulphate composition of marine solutions in evaporite basins (white fields) and of chlorine-calcium composition (hatched fields)

krywały się z epokami znacznej akumulacji utworów gipsowych i anhydrytowych [22], które na ryc. 1 zaznaczono czarnymi kwadratami.

Tak ogólnie przedstawia się obecnie związek pomiędzy intensywnością nagromadzenia ewaporatów i fosforytonośnych węglanów w ciągu całego fanerozoiku. Można także przypuścić analogiczną prawidłowość dla proterozoiku, a nawet archaiku, na co częściowo wskazuje apatytonośność zmetamorfizowanych utworów ewaporatowych Wschodniej Syberii [3, 13, 19].

Według badań autora i jego współpracowników [8, 10, 11], sedimentacja osadów ewaporatowych w poszczególnych epokach geologicznych fanerozoiku była wynikiem ewaporacji wód morskich typu siarczanowego oraz wód morskich z podwyższoną zawartością wapnia i chloru (podtyp $\text{Cl}-\text{Ca}^{2+}$). Rozkład takiej sytuacji geochemicznej w czasie — w ogólnych zarysach — przedstawiono w dolnej części ryc. 1, w formie zakreskowanych pasów. Zestawienie zmian składu chemicznego wód morskich w czasie oraz z krzywą intensywności pozwala na wniosek, że zwiększona szybkość sedimentacji węglanów fosforytonośnych, wynosząca średnio $0,22 \times 1014 \text{ t/1 mln lat}$, jest typowa dla okresów, kiedy były rozwinięte morskie baseny ewaporatowe z roztworami podtypu $\text{Cl}-\text{Ca}^{2+}$. Dla tego okresu był także charakterystyczny bardziej prosty związek korelacyjny równy 0,67 (przy progowej wartości 0,49) między intensywnością nagromadzenia ewaporatów i węglanów fosforytonośnych. Intensywność nagromadzenia węglanów fosforytonośnych w basenach sedimentacyjnych z wodami morskimi typu siarczanowego była 2,5 raza niższa i średnio wynosiła $0,09 \times 1014 \text{ t/1 mln lat}$.

Jako konkretne przykłady paragenety największych nagromadzeń fosforu w obrębie utworów węglanowych i ewaporatów można wymienić chubsugulskie złoża fosforytów w Mongolii i wschodniosyberyjski basen ewaporatowy w kambrze, formację Phosphoria i ewaporaty środkowej części USA w permie, basen Georgia i ewaporatowy basen Amadeus w kambrze Australii, zachodniosaharyjski basen fosforytonośny i zachodnioafrykański basen ewaporatowy w kredzie.

Należy dodać, że istnieje wiele basenów ewaporatowych, w których solanki cechował skład chlorkowy (np. dewońskie baseny: prypecki, dniewrowsko-doniecki, morsowski czy norylski [10]), które nie tworzą asocjacji z procesami gromadzenia się fosforu, z drugiej strony zaś znane są duże baseny węglanów fosforytonośnych (np. karatauski i ałtaj-sajański w kambrze, paryski w kredzie, florydzki w miocenie [3]) bez widocznego związku z utworami ewaporatowymi.

Zarysowany problem wymaga dalszych rozważań teoretycznych z punktu widzenia geologicznego, w tym zwłaszcza geochemicznego, chociaż już teraz można skonstatować istnienie związku między procesami sedimentacji ewaporatowej i nagromadzeń fosforu w utworach węglanowych oraz

wzmoczenie tej zależności w basenach cechujących się obecnością wody podtypu $\text{Cl}^{-}-\text{Ca}^{2+}$.

Badania przedstawione w tej pracy były częściowo finansowane przez International Science Foundation (grant VCM000).

Literatura

- 1 BOJKO W.S. 1985 — [W:] Obszczije problemi galogienieza. Moskwa, Nauka.
- 2 HITE R.I. 1979 — Mount. Geol., 15: 97–107.
- 3 JANSZYN A.L., ŻARKOW M.A. 1986 — Fosfor i kalij w prirodzie. Nowosybirsk, Nauka.
- 4 KOGAN W.W., OGORODNIKOW S.K., NAFAROW W.W. 1970 — Sprawocznik po rastworimosti, t. 3. Leningrad, Nauka.
- 5 KORENIEWSKI S.M. 1973 — Kompleks polieznnych iskopajemych galogiennych formacij. Moskwa, Niedra.
- 6 KORITNIG S. 1951 — Geochim Cosmochim. Acta, 2: 22–26.
- 7 KOROBCOWA M.S. 1949 — Mineral. Sb. Lwow. Geol. Obszcz., 3: 197–200.
- 8 KOWALEWICZ W.M. 1990 — Galogieniez i chimiczeskaja ewolucija okieana w fanerozoje. Kijew, Nauk. Dumka.
- 9 ŁAZARENKO E.K., GABINET M.P., SLIWKO O.P. 1962 — Mineralogia osadocznych utworeń Predkarpattja. Lwiv, Wid. Lwiwsk. Uniw.
- 10 PETRYCZENKO O.I. 1988 — Fiziko-chimiczeskije usłowija osadkoobrazowanija w drienich solienosnych bassiejnach. Kijew, Nauk. Dumka.
- 11 PETRYCZENKO O.I., KOWALEWICZ W.M. 1992 — Prz. Geol., 40: 716–718.
- 12 RONOW A.B. 1980 — Osadocznaja obołoczka Ziemli. Moskwa, Nauka.
- 13 SAŁAP L.I. 1967 — Geologija Bajkalskoj gornojoblasti, t. 2. Moskwa, Niedra.
- 14 SOBOTOWICZ E.W., BARTNICKI J.E.N., COŃ O.W., KONONENKO L.W. 1982 — Sprawocznik po izotopnoj geochimii. Moskwa, Izd. Energoizdat.
- 15 SONNENFELD P. 1984 — Brines and evaporites. Academic Press, Orlando.
- 16 SREBRODOLSKI B.I. 1969 — Dokłady AN SSSR, 184: 1200–1202.
- 17 STRACHOW N.M. 1962 — Osnowy teorii litogienieza, t. 3. Izd. AN SSSR.
- 18 WINGELL A.N., WINGELL G. 1967 — Opticzieskije swojstwa iskusstwiennych minierałow. Moskwa, Mir.
- 19 WINOGRADOW W.I. 1973 — [W:] Oczerki geochimii ot-dielnych eliemientow. Moskwa, Nauka: 244–274.
- 20 ŻARKOW M.A. 1974 — Palieozojskije solienosnyje formacii mira. Moskwa, Niedra.
- 21 ŻARKOW M.A. 1989 — Geologia i Geofizyka, 6: 23–32.
- 22 ŻARKOW M.A., JANSZYN A.L. 1980 — [W:] Morskaja geologia, sedimentologia, osadocznaja pietrografia i geologia okieana. Leningrad, Niedra.
- 23 ŻARKOW M.A., ŻARKOWA T.M., MIERZŁAKOW G.A. 1984 — [W:] Srawnitielnaja charakteristika ewaporitowych i karbonatnych formacij. Nowosybirsk, Nauka, 3–53.