MARIA TURNAU-MORAWSKA

ZAGADNIENIA ZWIĄZANE Z GENEZĄ FOSFORYTÓW

WSPÓŁCZESNE poglądy dotyczące pochodzenia fosforytów, wyrażone między innymi w referatach przedstawionych na kongresie geologicznym w Algerze w r. 1952, a także w wielu artykułach oraz podręcznikach — nie są jeszcze we wszystkich szczegółach uzgodnione.

Zagadnienia związane z genezą fosforytów są liczne, a na pierwszy plan wysuwają się następujące: 1. Źródło fosforu i sposoby jego koncentracji, 2. Fizyczno-chemiczne i geograficzne warunki tworzenia się złóż fosforytowych.

Zagadnienia te są rozpatrywane przede wszystkim w odniesieniu do morskich złóż fosforytowych, które stanowią olbrzymią przewagę w stosunku do złóż utworzonych na kontynencie.

W odniesieniu do pierwszego zagadnienia nasunęło się pytanie, czy tworzenie się większych złóż fosforanów w osadach wiąże się ze wzmożonym okresowo dopływem związków fosforu z lądu i ze zwiększoną koncentracją fosforu w wodzie morskiej, czy też powyższa koncentracja była mniej więcej stała w ciągu dziejów Ziemi, a tworzenie się złóż uzależnione było od warunków środowiska sedymentacji?

Nie ulega wątpliwości, że głównym pierwotnym źródłem fosforu dla złóż osadowych tego pierwiastka jest apatyt. Podrzędne, lecz także zasługujące na uwagę znaczenie mają inne fosforany skał krystalicznych, jak: monacyt i ksenotym. Minerały te stanowią akcesoryczne składniki wielu skał budujących trzony krystaliczne łańcuchów górskich. Uwzględniając ten fakt przypuszcza L. Cayeux (4), że główne złoża fosforanów tworzyły się wskutek zwiększonego dopływu do wód oceanicznych fosforu z lądu, działo się to po głównych większych fazach górotwórczych, gdy trzony krystaliczne gór fałdowych ulegały intensywnej denudacji, a rzeki przynosiły do mórz dużo materiału detrytycznego.

Pogląd ten nie zyskał zwolenników. Uczestnik kongresu w Algerze G. Charles (5) przeciwstawiając się temu poglądowi podkreśla, że w liasie, po zakończeniu fazy górotwórczej hercyńskiej, nie ma większych złóż fosforytów. Jego zdaniem skład chemiczny wody morskiej nie ulegał wyraźnym wahaniom w ciągu dziejów Ziemi, a średnia zawartość tlenku fosforu nieznacznie oscylowała względem średniej zbliżonej do liczby określającej dzisiejszą zawartość fosforu w oceanach (0,13 — 0,18% P_2O_5). Również A. Carozzi (3) uważa pogląd L. Cayeux za nieuzasadniony wskazując, że osady starszego paleozoiku zawierają złoża fosforanowe o małej koncentracji fosforu, mimo że w tych okresach dopływał do mórz obfity materiał pochodzący z niszczenia łańcuchów prekambryjskich i kaledońskich. Jednakże Carozzi przyjmuje, że zawartość fosforu w wodzie morskiej wzrastała, dochodząc do maksymalnego stężenia po raz pierwszy w permie, po raz drugi w eocenie. W tych okresach wytworzyły się największe i najbogatsze złoża fosforanowe.

W odniesieniu do sposobu koncentracji związków fosforu w osadach wyróżniają się teorie przypisujące organizmom rolę zasadniczą w procesach koncentracji oraz teorie o czysto chemicznym sposobie wytrącania fosforanów, które mogą wprawdzie zostać chwilowo zatrzymane w częściach twardych i miękkich organizmów, lecz ten etap przejściowy nie ma istotnego znaczenia dla tworzenia się złóż.

Teorię chemicznej koncentracji fosforanów przedstawił w r. 1939 Kazakow (7) i teoria ta znalazła wielu zwolenników. Jednakże wśród badaczy fosforytów krajów zachodnich jeszcze i współcześnie przeważa pogląd o zasadniczej roli organizmów przy tworzeniu się złóż fosforanowych. Wiadomo dziś wprawdzie, że takie złoża fosforanów, w których organizmy wiążące fosfor ulegają niewielkiemu przemieszczeniu i przeróbce — odgrywają w profilach geologicznych rolę podrzędną. Należą tu nagromadzenia kości kręgowców, szczątków ramienionogów, odchodów zwierząt lądowych i morskich itp. Ważniejsze złoża fosforytów zawierają na ogół niewiele takich szczątków organicznych, w których skład wchodzą pierwotne biochemicznie wytrącone fosforany. Jednakże według większości petrografów krajów zachodnich etap przejścia fosforanów poprzez organizm absorbujący fosfor i oddający go po śmierci i rozkładzie do wody morskiej — ma znaczenie zasadnicze dlatego, że wydziela się przy tych procesach fosforan amonowy, który reagując z węglanem wapnia powoduje wytrącanie się z roztworu fosforanu wapniowego (12).

L. Cayeux podkreśla rolę glonów przy koncentracji fosforu w osadach, mniejszą rolę jego zdaniem odgrywają organizmy zwierzęce. Twenhofel (16) przyjmuje udział różnych organizmów przy tworzeniu się fosforytów, między innymi także i bakterii, których tkanki zawierają fosfor. Jednakże zaznacza, że przy tworzeniu się permskiej „Phosphoria formation" Gór Skalistych USA część fosforanów mogła się wytrącić na drodze czysto chemicznej.

Pettijohn w swym podręczniku z r. 1949 (11) wyraża się w sposób następujący: „Wszyscy badacze zgadzają się na przyjęcie zasadniczego udziału organizmów przy koncentracji fosforu. Fosfor jest absorbowany z wody morskiej przez żyjące organizmy i wchodzi w skład ich twardych części. Po śmierci i rozkładzie tych orga-

nizmów fosfor przechodzi do roztworu, lecz ulega natychmiastowemu wytrąceniu w postaci koloidalnej, często dokoła pewnych ośrodków, dając struktury oolityczne, gruzełkowate i konkrecyjne lub też fosforany zastępują metasomatycznie szczątki organiczne i minerały osadzone na dnie morza. Przy dalszym wytrącaniu się fosforanów utwory gruzełkowate oolityczne ulegają cementacji, przechodząc w większe skupienia".

Organogeniczne pochodzenie fosforytów przyjmuje również G. Charles (5), jeden z najwybitniejszych uczestników kongresu w Algerze. Główną rolę w utrwalaniu fosforu odgrywają jego zdaniem glony, podrzędne znaczenie mają organizmy zwierzęce, np. ryby. Inny uczestnik kongresu N. R. Wilcox (17) omawia rolę organizmów przy tworzeniu się fosforytów kredowych. Analizując warunki środowiska sedymentacji utworów kredowych stwierdza, że warunki te sprzyjały bujnemu rozwojowi planktonu roślinnego, którym żywiły się organizmy zwierzęce koncentrujące fosfor.

Wśród poglądów wyrażonych przez uczestników kongresu w Algerze spotyka się jednak także teorie zgodne lub nieznacznie odchylające się od teorii Kazakowa. Widać to między innymi w referacie uczonych amerykańskich Mc Kelveya, R. W. Swansona i R. P. Sheldona (8) dotyczącym genezy „Phosphoria formation". Przyjmują oni zasadniczo hipotezę Kazakowa o wytrącaniu się fosforanów z wody morskiej, nasyconej w głębszych strefach tymi związkami, i przemieszczaniu jej prądami ku strefom płytszym, gdzie z powodu zmniejszonej ilości CO_2 fosforany nie mogą utrzymać się w roztworze. Podają oni jednak pewne uzupełnienia i modyfikacje teorii Kazakowa. Jedna z ważniejszych modyfikacji dotyczy porządku wytrącania się węglanu i fosforanu wapnia z wody morskiej. Kazakow przyjmuje, że pierwszy wytrącał się węglan wapnia, drugi fosforan wapnia, natomiast wymienieni badacze amerykańscy twierdzą, że wytrącanie się tych związków zachodziło w odwrotnym porządku.

A. Carozzi (3) uważa za prawdopodobną odmienną genezę złóż paleozoicznych w stosunku do mezozoicznych i trzeciorzędowych. Przy tworzeniu się złóż starszych przypuszczalnie duży udział miały organizmy, a zwłaszcza glony. Organogeniczne pochodzenie tych złóż potwierdzone jest między innymi obfitością substancji bitumicznej w osadach. Natomiast koncentracja fosforu oraz zawartość węglanu wapnia jest w tych złożach najczęściej nieznaczna. Złoża mezozoiczne i trzeciorzędowe, często bogate w węglan wapnia, tworzyły się zdaniem wymienionego autora przy dużym stężeniu fosforanów w wodzie morskiej, przy czym wytrącanie mogło niekiedy zachodzić na czysto chemicznej drodze.

L. B. Ruchin (13) przyjmuje jako niewątpliwie słuszną teorię Kazakowa w odniesieniu do genezy złóż fosforytów epikontynentalnych, powstałych w warunkach słabych ruchów skorupy ziemskiej. W odniesieniu do fosforytów geosynklinalnych stwierdza, że są one z reguły silnie zdiagenezowane, dlatego ich historia może być częściowo zatarta, a geneza niejasna.

J. Czerminski (6) przypuszcza, że polskie złoża fosforytów kredowych powstały przy transgresji morza epikontynentalnego, przy czym wytrącanie się fosforanów zaszło na drodze chemicznej zgodnie z teorią Kazakowa.

Kilka przytoczonych przykładów nowszych poglądów na sposób koncentracji fosforu przy tworzeniu się fosforytów wykazuje, że poglądy te nie są jeszcze uzgodnione. Nowe światło na zagadnienie źródła fosforu i sposobu jego koncentracji mogą rzucić w przyszłości hipotezy Bidaut (1) i Szatskiego (15), jeśli uzyskają wystarczające uzasadnienie. Badacze ci przypuszczają, że w fosforytach kulmskich, stowarzyszonych ze skałami wulkanogenicznymi, źródłem fosforu dla złóż osadowych mogą być ekshalacje wulkanów podmorskich doprowadzające do osadów fosfor w postaci fluorku.

W poglądach dotyczących charakteru środowiska sedymentacji fosforytów również zaznaczają się u różnych badaczy mniej lub więcej wyraźne różnice.

Na podstawie szczątków organicznych zawartych w osadach z fosforytami rozstrzygnięto, że wszystkie ważniejsze złoża fosforanów tworzą się w środowisku morskim. Istnieją natomiast różnice poglądów co do tego, czy basen, w którym tworzą się skały fosforanowe, jest połączony z oceanem, czy też jest to basen zamknięty lub częściowo odcięty od oceanu.

Według Kazakowa złoża fosforanów tworzą się najczęściej w strefie szelfowej wielkiego głębokiego basenu połączonego z otwartym oceanem. Odmienny pogląd wyrażają Krumbein i Garrels (9) przyjmując, że basen sedymentacyjny był basenem zamkniętym. Jako uzasadnienie tego poglądu podają oni, że wytrącaniu się fosforanów towarzyszy wzrost stężenia jonów wodorowych (pH), lecz że najkorzystniejsze warunki wytrącania zachodzą tam, gdzie pH jest początkowo niskie. Takie warunki panują w basenach zamkniętych.

Kelvey, Swanson i Sheldon (8) przypuszczają, że basen był tylko częściowo odcięty od oceanu, podobne stanowisko zajmuje Carozzi (3). Basen ten był szeroką zatoką obrzeżoną lądem o niskim reliefie, dostarczającym zazwyczaj niewiele materiału detrytycznego. Zimne, bogate w fosforany wody, płynęły do tej zatoki od otwartego oceanu, przechodząc w strefę wód płytszych i cieplejszych traciły część rozpuszczonego w nich dwutlenku węgla, co sprzyjało wytrącaniu się fosforanów.

Co do głębokości, w której zachodziło wytrącanie się fosforanów, większość autorów przyjmuje, że głębokość ta odpowiada strefie szelfo-

wej. Przypuszczenie to jest zgodne najczęściej z charakterem litologicznym osadu, z rodzajem zawartych w osadzie szczątków organicznych oraz ze spotykanym w wielu przypadkach stowarzyszeniem glaukonitu autogenicznego z fosforytami. Niektórym osadom przypisano charakter utworów głębszego morza, np. fosforytom kulmskim Gór Świętokrzyskich opracowanym przez Z. Sujkowskiego (14). Nowsze obserwacje geologiczne skłaniają jednak do przypisania także i tym utworom płytkowodnej geneży. Charles podkreśla (5), że brak materiału detrytycznego i obecność radiolarii w osadzie nie świadczy jeszcze o środowisku głębokomorskim. Wiele faktów przemawia za tym, że większe złoża fosforytów tworzyły się w okresie znacznego rozprzestrzenienia mórz epikontynentalnych. Za płytkowodnym pochodzeniem fosforytów kulmu przemawiają też wnioski Szatskiego (15) i Bidaut (1) o związku złóż fosforanowych z procesami wulkanicznymi. Bidaut podkreśla, że gazy wulkaniczne przynoszące fluorki tylko wówczas mogą dotrzeć do powierzchni dna morskiego, gdy ich ciśnienie przewyższa ciśnienie słupa wody morskiej, woda nie może być więc głęboka.

L. Cayeux (4) uważa za potrzebne przyjęcie dwóch środowisk sedymentacji dla historii tworzenia się fosforytów. W jednym z tych środowisk, które jest wodą płytką i ruchliwą, tworzą się gruzełki fosforytowe, w drugim środowisku, w wodzie nieco głębszej i spokojniejszej agregaty minerałów fosforanowych zostają umieszczone w osadzie piaszczystym lub węglanowym. Powyższy pogląd L. Cayeux, w którym historię fosforytów ujmuje on podobnie jak historię oolitów żelazistych — nie znalazł zwolenników, gdyż nie jest dostatecznie uzasadniony.

Ruchin (13) klasyfikuje w sposób przejrzysty różne środowiska sedymentacji fosforytów pod kątem widzenia nauki o formacjach osadowych. W niewielkich głębokościach i niezbyt daleko od brzegu morza tworzyły się fosforyty platformowe o charakterze konkrecyjnym, w których minerałom fosforanowym towarzyszy glaukonit. Tworzą się one w związku z transgresją morską przy stosunkowo powolnej sedymentacji. Natomiast fosforyty warstwowane, w których na ogół brak jest glaukonitu, tworzyły się często w znacznej odległości od brzegu i zazwyczaj na granicy strefy szelfowej oraz zagłębienia sąsiadującego ze śródgeosynklinalnym wydźwignięciem.

Wielu badaczy złóż fosforanowych określa środowisko tworzenia się tych złóż jako takie, w których panowały warunki redukcyjne. Na to wskazuje według Pettijohna (11) i wielu innych ciemna barwa osadów, obecność pirytu i markasytu, niekiedy stowarzyszenie tych złóż z łupkami graptolitowymi (10). Słusznie jednak podkreśla Bushinsky, że warunki beztlenowe nie są bynajmniej koniecznymi warunkami dla tworzenia się złóż fosforytów. Podobnie jak wytrącanie się węglanu wapnia, tak też i wytrącanie się fosforanu wapnia wybitnie zależy od pH środowiska, natomiast wcale nie zależy od potencjału oksydacyjno-redukcyjnego.

Kilka przedstawionych w niniejszym artykule uwag nie wyczerpuje bynajmniej wszystkich zagadnień związanych z pochodzeniem fosforytów. Należałoby jeszcze omówić przebieg zjawisk zachodzących przy wytrącaniu się fosforanów oraz procesy zastępowania węglanów i innych związków przez fosforany, a także zagadnienia niektórych paragenez mineralnych w fosforytach; ważnym problemem jest również przebieg zmian diagenetycznych prowadzących do przekształcenia się chemiczno-strukturalnego minerałów fosforanowych. Naświetlenie tych wszystkich zagadnień przedstawia materiał do osobnego artykułu.

LITERATURA

1. Bidaut H. — Note préliminaire sur un mode de formation possible des phosphates Dinantien des Pyrénées. Congr. Géol. Intern. C. R. de la XIX session Alger 1952. Section XI. Fasc. XI. 1953.
2. Bushinsky G. I. — Structure and origin of phosphorites of USSR. „Journal. Sediment. Petrol." Vol. 5, 1935, pp. 81—92.
3. Carozzi A. — Petrographie des roches sédimentaires. Lausanne 1953.
4. Cayeux L. — Les phosphates de chaux sédimentaires de France. Paris 1951.
5. Charles G. — Sur l'origine des gisements de phosphates de chaux sédimentaires. Congr. Géol. Intern. C. R. XIX session Alger 1952. Section XI. Fasc. XI. 1953.
6. Czermański J. — Powstanie złóż fosforytów. (Streszczenie referatu) „Przegląd Geologiczny" 1955, nr 7.
7. Kazakow A. W. — Fosfatnyje facji. Proischożdienije fosforitow. GONTI 1953.
8. McKelvey V. E., Swanson R. W., Sheldon R. P. — The permian phosphorite deposits of western United States. Congr. Géol. Intern. C. R. XIX session Alger 1952. Section XI. Fasc. XI. 1953.
9. Krumbein W. C., Garrels R. M. — Origin and classification of chemical sediments in terms of pH and oxidation-reduction potentials. „Journ. Geol." 1952. Vol. 60, pp. 1—33.
10. Malinowska L. — O występowaniu surowców w utworach gotlandu Gór Bardzkich „Przegl. Geol." 1955, nr. 7.
11. Pettijohn F. J. — Sedimentary rocks. New York 1949.
12. Rittman M. W. — Über die Entstehung mariner Phosphatlagerstätten. „Naturwissenschaften". 1954. 41. N. 10. S. 227—228.
13. Ruchin L. B. — Osnowy litologii. Gostoptiechizdat. Leningrad — Moskwa 1953.
14. Sujkowski Z. — Radiolaryty dolno-karbońskie Gór Świętokrzyskich. Sprawozd. PIG, Warszawa 1933, t. 7, s. 637—711.
15. Szatskij N. S. — O fosforitonosnom kulmie karagandiskogo bassiejna. Izw. Ak. Nauk SSSR. Seria geol. 1955 nr 3.
16. Twenhofel W. H. — Principles of sedimentation. New York — Toronto — London 1950.
17. Wilcox N. R. — The origin of beds of phosphatic chalk with special reference to those of Taplow. England. Congr. Geol. C. R. XIX session Alger 1952. Section XI. Fasc. XI. 1953.