

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ МЕХАНИЗМ ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЯ ФОСФОРА В ОСАДКАХ ВЫСОКОПРОДУКТИВНЫХ РАЙОНОВ ОКЕАНА (по данным экспериментального моделирования)

© 2014 г. А. В. Савенко

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова  
Геологический факультет  
119991 Москва, Ленинские горы  
e-mail: Alla\_Savenko@rambler.ru

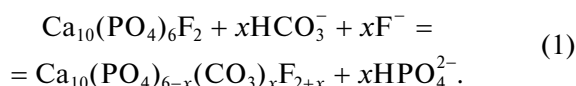
Поступила в редакцию 29.01.2013 г.  
Принята в печать 25.03.2013 г.

**Ключевые слова:** фосфориты, океан, диагенез, донные отложения, поровые растворы, экспериментальное моделирование.

DOI: 10.7868/S0016752514030066

К настоящему времени установлено [1, 2], что процесс современного фосфоритообразования протекает в осадках высокопродуктивных районов океана и обусловлен, с одной стороны, поступлением больших количеств фосфора в составе осаждающегося биогенного детрита, а с другой стороны – перераспределением фосфора на стадии диагенеза. Наименее изученным в вопросе происхождения фосфоритовых конкреций океана остается механизм перераспределения рассеянного фосфора в донных отложениях, приводящий к его концентрированию до рудных скоплений. Исследование поровых растворов океанских осадков показало [3], что с глубиной происходит параллельный рост карбонатной щелочности и концентрации минерального фосфора. Это явление рассматривалось В.С. Савенко [4] как причина возникновения потоков фосфора из нижних горизонтов донных отложений к поверхности и как следствие растворения рассеянных фосфатов кальция за счет образования прочных карбонатно-фосфатно-кальциевых комплексов, с которыми в [5] связывалась аномально высокая растворимость фосфатов кальция в карбонатных растворах. Данная гипотеза позволяла объяснить многие особенности современного океанского фосфоритообразования, однако прямые доказательства существования карбонатно-фосфатно-кальциевых комплексов найдены не были. Более того, специально поставленные эксперименты [6] не подтвердили присутствия заметных количеств карбонатно-фосфатно-кальциевых комплексов в карбонатных растворах, поскольку наличие в них кальция не являлось необходимым условием для увеличения равновесной с апатитовыми фазами концентрации фосфора.

В связи с этим нами было высказано альтернативное предположение [7], согласно которому увеличение концентрации растворенного фосфора при взаимодействии апатитовых фаз с карбонатсодержащими растворами происходит в результате замещения ионов  $\text{PO}_4^{3-}$  на  $\text{CO}_3^{2-}$  в кристаллической структуре апатита:



К сожалению, в экспериментах, направленных на обнаружение карбонатно-фосфатно-кальциевых комплексов, состав растворов заметно отличался от состава поровых вод океанских осадков. Особенно это касалось расхождений в величине рН, контролирующей буфером  $\text{CO}_2\text{--HCO}_3^-\text{--CO}_3^{2-}$ , поскольку в опытах растворы находились в равновесии с атмосферным воздухом, тогда как в поровых водах парциальное давление  $\text{CO}_2$ , образующегося при окислении органического вещества вмещающих осадков, в десятки и сотни раз выше. Вследствие этого в экспериментальных растворах с высокой карбонатной щелочностью величина рН заметно превосходила таковую в поровых водах аналогичного состава, что не позволило непосредственно перенести полученные результаты на природные условия.

Для устранения указанного недостатка было проведено настоящее исследование, цель которого состояла в экспериментальном определении растворимости апатитовых фаз в условиях, максимально соответствующих состоянию поровых растворов осадков высокопродуктивных районов океана.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В качестве твердых фаз в опытах использовали синтезированный в лабораторных условиях гидроксилapatит (в виде суспензии), природный флюорит и современный океанский фосфорит<sup>1</sup>.

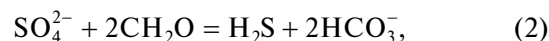
Суспензию гидроксилapatита готовили следующим образом. К 300 мл нагретого до кипения раствора, содержащего 1.12 г NaOH и 1.87 г  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , при интенсивном перемешивании медленно добавляли 300 мл кипящего раствора, содержащего 2.22 г  $\text{CaCl}_2$ . После охлаждения и отстаивания образовавшегося осадка прозрачный раствор аккуратно декантировали и заменяли эквивалентным количеством дистиллированной воды. Затем осадок перемешивали и после отстаивания повторно декантировали, продолжая эту процедуру до отрицательной качественной реакции на хлориды с азотнокислым серебром. Полученную суспензию переносили в мерную колбу объемом 1 л и доводили до метки дистиллированной водой. Концентрация гидроксилapatита в приготовленной таким образом суспензии составила 2 мг/мл, скорость седиментации не превышала 5 см/ч. Рентгенограмма соответствовала кристаллической структуре гидроксилapatита.

Образец природного флюорита из Забайкалья, растворимость которого в разбавленных растворах электролитов и нормальной морской воде изучалась в работе [8], был растерт до тонкодисперсного состояния (размер зерен <20 мкм). До такой же степени дисперсности была растерта и современная фосфоритовая конкреция с шельфа Юго-Западной Африки, имеющая по данным Г.Н. Батурина следующий химический состав (мас. %):  $\text{P}_2\text{O}_5$  – 32.47, CaO – 46.42, MgO – 1.70,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 0.20,  $\text{SiO}_2$  – 0.17,  $\text{CO}_2$  – 6.33, F – 3.02,  $\text{C}_{\text{орг}}$  – 0.92, п.п.п. – 12.12.

Эксперименты проводили в герметично закрывающихся полипропиленовых бутылках объемом 368 мл, которые заполняли доверху, чтобы добиться полного вытеснения воздуха. Вначале в емкости вносили апатитовые фазы: в первой серии опытов – по 9.2 мл суспензии гидроксилapatита, концентрация которого после смешения с модельными растворами составила 50 мг/л; во второй серии перед введением такого же количества суспензии гидроксилapatита добавляли по 0.2 г тонкодисперсного флюорита для создания постоянного насыщения по  $\text{CaF}_2$ ; в третьей серии добавляли по 0.37 г тонко растертого вещества океанской фосфоритовой конкреции.

Для моделирования поровых вод океанских осадков был приготовлен раствор “S × 2” с удвоенной по сравнению с нормальной морской водой концентрацией хлоридов ( $\text{NaCl}$  – 49.02,  $\text{KCl}$  – 1.56,  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  – 22.23,  $\text{CaCl}_2$  – 2.36 г/л),

не содержащий сульфатов и карбонатов. В каждую из бутылок вносили по 184 мл этого раствора и по 100 мл дистиллированной воды, чтобы после заполнения емкости концентрации указанных солей уменьшились до их содержания в морской воде с соленостью 35‰. Поскольку основным диагенетическим процессом, приводящим к увеличению карбонатной щелочности, является сульфатредукция



для достижения соответствия составов модельных поровых растворов стехиометрии реакции (2) добавляли переменные количества (от 36.7 до 17.7 мл) 0.2894 М раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и при перемешивании 2.5–30 мл 0.367 М раствора  $\text{NaHCO}_3$ , исходя из условия соблюдения равенства суммы эквивалентных концентраций сульфатов и бикарбонатов таковой в нормальной морской воде (60.3 мг-экв/л). Далее быстро вводили небольшие аликвоты (0–10 мл) 0.919 М  $\text{HCl}$  для создания повышенного парциального давления  $\text{CO}_2$  и снижения величины pH в опытах до наблюдаемых в природе значений. Оставшийся объем заполняли дистиллированной водой, и емкости герметично закрывали.

В течение года пробы периодически перемешивали, после чего измеряли pH в условиях отсутствия контакта растворов с атмосферным воздухом. Затем растворы отфильтровывали через мембранный фильтр 0.45 мкм и определяли в них общую щелочность ( $\text{Alk}_{\text{общ}}$ ) объемным ацидиметрическим методом, а также концентрации кальция и фосфора соответственно объемным трилонометрическим методом и колориметрическим методом с молибдатом аммония и аскорбиновой кислотой. Погрешность измерений не превышала  $\pm 0.005$  pH и  $\pm 3\%$ .

Величину карбонатной щелочности ( $\text{Alk}_{\text{карб}}$ ) рассчитывали по разности общей щелочности и фосфатной ( $\text{Alk}_p \approx [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + 2[\text{HPO}_4^{2-}]$ ):

$$\text{Alk}_{\text{карб}} = \text{Alk}_{\text{общ}} - \text{Alk}_p. \quad (3)$$

Последнюю, в свою очередь, вычисляли по измеренным значениям общей концентрации фосфора ( $\text{P}_{\text{мин}}$ ) и активности ионов водорода ( $a_{\text{H}^+}$ ):

$$\text{Alk}_p = [\text{P}_{\text{мин}}] \left( \frac{a_{\text{H}^+} + 2K'_2}{a_{\text{H}^+} + K'_2} \right), \quad (4)$$

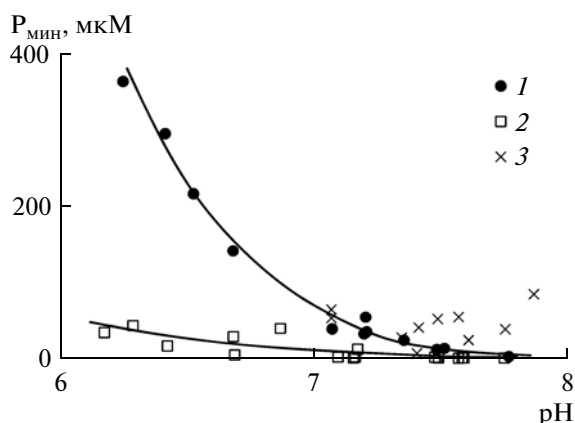
где  $K'_2$  – концентрационная константа второй ступени диссоциации фосфорной кислоты, равная  $1.25 \times 10^{-6}$  при солености 34.8‰ и температуре 20°C, согласно [9].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты экспериментов, приведенные в таблице, позволяют сделать несколько заключений.

Как показано на рис. 1, равновесная концентрация фосфатов зависит от величины pH и суще-

<sup>1</sup> Образец фосфоритовой конкреции был любезно предоставлен Г.Н. Батуриным.



**Рис. 1.** Зависимость равновесной с апатитовыми фазами концентрации растворенного фосфора от величины pH. 1 – гидроксилапатит, 2 – гидроксилапатит + флюорит, 3 – современный океанский фосфорит.

ственно различается для разных апатитовых фаз. При использовании в качестве исходной фазы суспензии гидроксилапатита равновесная концентрация растворенного фосфора в области pH < 7 резко увеличивается с ростом кислотности среды, тогда как при pH > 7 данная зависимость постепенно выполаживается. Для серии экспериментов с добавлением к гидроксилапатиту избытка CaF<sub>2</sub>, достаточного для образования более устойчивой фазы фторапатита, характерна аналогичная форма зависимости при абсолютных концентрациях фосфатов, на порядок более низких по сравнению с растворением гидроксилапатита. Концентрация фосфора в равновесии с достоверно современным океанским фторкарбонатапатитом, растворимость которого изучалась при pH 7.06–7.86, близка к концентрациям в опытах с другими апатитовыми фазами. Таким образом, в интервале pH 7.1–7.9 равновесные концентрации фосфатов для всех апатитовых фаз располагаются в пределах одного поля, откуда следует, что при pH > 7 кислотность среды не является главным фактором, влияющим на содержание фосфора в растворе.

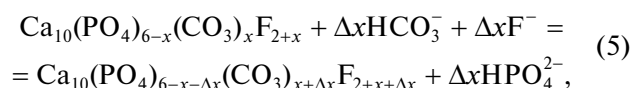
Поскольку, помимо pH, единственной внешне задаваемой переменной в опытах была величина карбонатной щелочности, можно предположить, что именно она контролирует растворимость апатитов в поровых водах океанских осадков. Действительно, если из массива экспериментальных данных выделить группы с примерно одинаковыми значениями pH (7.48 ± 0.08 и 7.78 ± 0.06), типичными для поровых растворов осадков высокопродуктивных районов океана, для всех изучавшихся фаз прослеживается линейная зависимость равновесной концентрации растворенного фосфора от величины карбонатной щелочности (рис. 2), угол наклона которой увеличивается в ряду:

*гидроксилапатит + флюорит* ≪ *гидроксилапатит* < *современный океанский фосфорит*.

Данный факт подтверждает предположение о том, что увеличение карбонатной щелочности поровых вод способно вызывать появление сопряженного градиента концентрации растворенного фосфора и создавать его поток из нижних горизонтов осадков к поверхности. Единственное, что необходимо для этого, – наличие фосфатов кальция, которые служат источником растворенного фосфора.

Ранее отмечалось [4, 6], что синхронное увеличение концентрации растворенных фосфатов и щелочности в поровых водах океанских осадков характеризуется избытком последней по сравнению с отношением C/P в планктоне и органическом детрите. При этом часть фосфора, образующегося при распаде органического вещества, должна переходить в нерастворимые формы, которыми, судя по экспериментальным данным [10–13], могут быть апатитовые фазы. В осадках шельфа и континентального склона присутствие рассеянных выделений апатитовых фаз – обычное явление [14–16].

В донных отложениях морей и океанов аутигенные фосфаты представлены фторкарбонатапатитом [1, 2], причем с течением времени степень карбонатизации апатитов возрастает [17]. Эти факты послужили основанием для гипотезы [6, 7], согласно которой увеличение карбонатной щелочности усиливает карбонатизацию апатитовых фаз и накопление в поровых водах растворенного фосфора, вытесненного в результате изоморфного замещения:



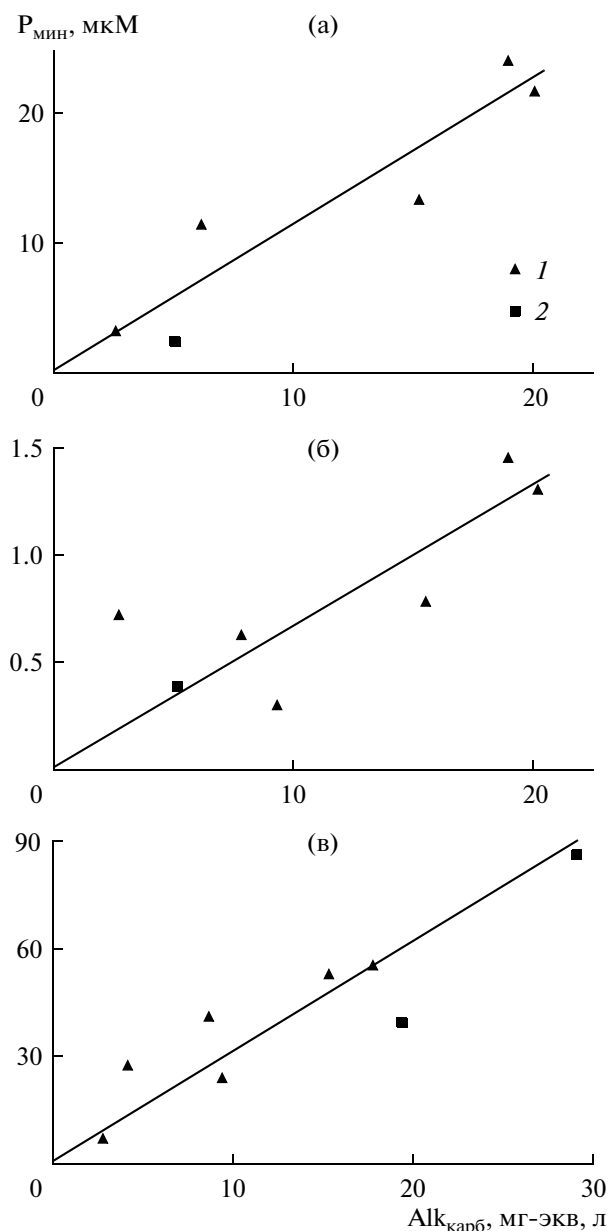
что, в свою очередь, вызывает возникновение потока фосфора из более глубоких слоев осадочной колонки к границе раздела вода–дно и переотложение апатитов при достижении зоны предельного пересыщения. Представленные в настоящей работе результаты экспериментов полностью подтверждают предложенный в [6, 7] физико-химический механизм океанского диагенетического фосфоритообразования.

## ВЫВОДЫ

1. При взаимодействии апатитовых фаз (гидроксилапатит, гидроксилапатит + флюорит, современный океанский фосфорит) с растворами, имитирующими поровые воды осадков высокопродуктивных районов океана, равновесная концентрация фосфатов в области pH < 7 резко увеличивается с ростом кислотности среды, тогда как при pH > 7 данная зависимость становится менее выраженной. В интервале pH 7.1–7.9 кислотность среды не является главным фактором, контролирующим содержание фосфора в поровых водах океанских осадков.

Растворимость апатитовых фаз в растворах, имитирующих поровые воды осадков высокопродуктивных районов океана

Исходное содержание твердых фаз, г/л			Состав равновесного раствора				
			рН	Алк, мг-экв/л		концентрации, мкМ	
гидроксилапатит	флюорит	океанский фосфорит		общая	карбонатная	Са	P <sub>мин</sub>
Гидроксилапатит							
0.05	0	0	6.24	3.60	2.99	9670	363
»	»	»	6.41	3.32	2.80	9150	295
»	»	»	6.52	5.70	5.31	9670	216
»	»	»	6.62	2.80	2.53	8870	147
»	»	»	6.68	5.68	5.42	9100	141
»	»	»	7.07	2.73	2.66	8840	38.6
»	»	»	7.20	4.70	4.63	8840	35.0
»	»	»	7.19	11.55	11.49	8840	32.1
»	»	»	7.20	15.95	15.84	8840	54.1
»	»	»	7.35	19.10	19.05	8870	24.0
»	»	»	7.43	20.20	20.16	8810	21.5
»	»	»	7.45	2.61	2.60	8840	3.17
»	»	»	7.48	6.14	6.12	8840	11.4
»	»	»	7.51	15.40	15.37	8870	13.1
»	»	»	7.76	5.08	5.08	8840	2.29
Гидроксилапатит + флюорит							
0.05	0.54	0	6.17	2.78	2.72	8790	34.0
»	»	»	6.28	2.66	2.59	9100	43.1
»	»	»	6.42	4.84	4.81	9070	16.2
»	»	»	6.68	2.69	2.68	9100	4.53
»	»	»	6.68	5.26	5.21	9070	28.4
»	»	»	6.86	9.95	9.88	8810	39.2
»	»	»	7.09	2.78	2.78	8840	1.67
»	»	»	7.15	5.28	5.28	9070	0.50
»	»	»	7.16	10.40	10.40	8970	1.81
»	»	»	7.17	15.65	15.63	8840	12.1
»	»	»	7.47	20.35	20.35	8350	1.28
»	»	»	7.49	7.85	7.85	9070	0.63
»	»	»	7.56	9.25	9.25	8370	0.30
»	»	»	7.58	15.60	15.60	9070	0.77
»	»	»	7.59	2.74	2.74	8840	0.72
»	»	»	7.74	5.17	5.17	8840	0.37
Современный океанский фосфорит							
0	0	1.0	7.06	3.01	2.89	9390	64.1
»	»	»	7.06	6.05	5.95	9780	53.1
»	»	»	7.34	4.22	4.17	9130	27.1
»	»	»	7.40	2.78	2.77	9100	6.61
»	»	»	7.41	8.90	8.82	9360	40.4
»	»	»	7.48	15.60	15.50	9390	51.7
»	»	»	7.56	18.05	17.94	9100	54.4
»	»	»	7.60	9.50	9.45	9100	23.8
»	»	»	7.75	19.65	19.57	9100	38.4
»	»	»	7.86	29.60	29.43	9150	84.3



**Рис. 2.** Зависимость равновесной с апатитовыми фазами концентрации растворенного фосфора от величины карбонатной щелочности: (а) – гидроксилapatит, (б) – гидроксилapatит + флюорит, (в) – современный океанский фосфорит.

1 – pH  $7.48 \pm 0.08$ , 2 – pH  $7.78 \pm 0.06$ .

2. Для всех апатитовых фаз при фиксированном значении pH характерно линейное увеличение равновесной концентрации растворенного фосфора с ростом карбонатной щелочности, усиливающееся в ряду: гидроксилapatит + флюорит  $\ll$  гидроксилapatит < современный океанский фосфорит.

3. Полученные данные экспериментально подтверждают гипотезу, согласно которой вертикальное увеличение карбонатной щелочности в поровых водах осадков высокопродуктивных

районов океана вызывает появление сонаправленного градиента концентрации растворенного фосфора, приводящее к возникновению его восходящих потоков и переотложению апатита в вышележащих слоях осадочной колонки.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 12–05–00622).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Батулин Г.Н. Фосфориты на дне океанов. М.: Наука, 1978. 231 с.
2. Батулин Г.Н. Фосфатонакопление в океане. М.: Наука, 2004. 464 с.
3. Савенко В.С. О физико-химическом механизме образования морских фосфоритов // Докл. АН СССР. 1979. Т. 249. № 4. С. 972–976.
4. Савенко В.С., Савенко А.В. Геохимия фосфора в глобальном гидрологическом цикле. М.: ГЕОС, 2007. 248 с.
5. Greenwald I. The effect of phosphate on solubility of calcium and magnesium phosphate // J. Biol. Chem. 1945. V. 161. № 2. P. 697–704.
6. Савенко А.В. О физико-химическом механизме диагенетического формирования современных океанских фосфоритов // Геохимия. 2010. № 2. С. 208–215.
7. Савенко А.В. Физико-химический механизм образования современных диагенетических фосфоритов в океане // Докл. РАН. 2008. Т. 418. № 4. С. 526–529.
8. Савенко В.С. Об особенностях геохимии фтора в иловых водах осадков высокопродуктивных районов океана // Геохимия. 1983. № 12. С. 1791–1795.
9. Atlas E.L., Calherson C., Pytcowicz R.M. Phosphate association with  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , and  $\text{Mg}^{2+}$  in seawater // Marine Chem. 1976. V. 4. № 3. P. 243–254.
10. Roberson C.E. Solubility implications of apatite in seawater // US Geol. Surv. Prof. Paper. 1966. V. 550-D. P. 178–185.
11. Atlas E.L., Pytcowicz R.M. Solubility behaviour of apatites in seawater // Limnol. and Oceanogr. 1977. V. 22. № 2. P. 290–300.
12. Батулин Г.Н., Савенко В.С. О растворимости фосфатов кальция в морской воде // Геохимия. 1985. № 4. С. 548–553.
13. Батулин Г.Н., Савенко А.В. Проблема фосфатизации известняков в свете экспериментальных исследований // Океанология. 2002. Т. 42. № 2. С. 210–217.
14. Jahnke R.A., Emerson S.R., Roe K.K., Burnett W.C. The present day formation of apatite in Mexican continental margin sediments // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1983. V. 47. № 2. P. 259–266.
15. Ruttenberg K.C., Berner R.A. Authigenic apatite formation and burial in sediments from non-upwelling, continental margin environments // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1993. V. 57. № 5. P. 991–1007.
16. Kim D., Schuffert J.D., Kastner M. Francolite authigenesis in California continental slope sediments and its implications for the marine P cycle // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1999. V. 63. № 19–20. P. 3477–3485.
17. Kim K.H., Burnett W.C. Uranium-series growth history of a quaternary phosphatic crust from the Peruvian continental margin // Chem. Geol.: Isot. Geosci. sect. 1986. V. 58. № 3. P. 227–244.