

ФЕНОМЕН ПОСТПЛЕЙСТОЦЕНОВОГО ФОСФОРИТООБРАЗОВАНИЯ В ВИАШЕРСКОЙ ПЕЩЕРЕ



И.И. Чайковский,
*доктор геолого-минералогических наук,
заведующий лабораторией
геологии месторождений полезных
ископаемых,
Горный институт УрО РАН*



О.И. Кадебская,
*кандидат географических наук,
старший научный сотрудник,
Горный институт УрО РАН*

Описаны результаты изучения минеральных образований, связанных с трансформацией плейстоценового биогенного материала в Виашерской (Кизеловской) пещере. Установлена вертикальная зональность в их распределении, прослежена химическая и минералогическая специализация различных частей скелета пещерных медведей и унаследованность химизма новообразованных фосфатов от замещаемых субстратов.

ВВЕДЕНИЕ

Основные процессы фосфоритообразования связаны с литогенезом морских химических или биохимических осадков [1]. Доля остаточных и инфильтрационных месторождений, связанных с растворением и переотложением фосфатного вещества, незначительна. По данным Хила и Форти [6], фосфаты могут образовываться в пещерах при взаимодействии вещества мышинного помета (гуано) с карбонатными породами. Подобные образования известны в пещерах Горного Крыма, где они сформировались за счет ко-

пролитов и костей мелких животных. Описываемое проявление, вероятно, является первой находкой, где в фосфоритообразовании участвует костный материал крупных млекопитающих, главным образом пещерных медведей.

Пещера находится на территории г. Кизела, на правом берегу реки Виашер, в известняках визейского яруса нижнего карбона и известна многочисленными находками ископаемой фауны возрастом 23–41 тыс. лет [2, 3].

ФОРМЫ ПРОЯВЛЕНИЯ ФОСФАТНОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ

Изучение рыхлых отложений под упавшей глыбой известняка во входном гроте позволило вскрыть фрагмент не нарушенного хитническими раскопками разреза. Промывка этих отложений для выделения костей животных позволила выявить наряду с остатками плейстоцено-

вой фауны специфические минеральные образования, свидетельствующие о значительной трансформации осадков, произошедшей после их накопления.

Вскрытый разрез имеет следующее строение:

слой 1 (0–1,0 м) – глыба известняка;

слой 2 (1,0–1,2 м) – красновато-коричневый суглинок с известняковым щебнем и дрсвой. Среди костей преобладают остатки мелких млекопитающих;

слой 3 (1,2–1,5 м) – коричнево-бурый суглинок с известняковым щебнем и костями крупных млекопитающих (пещерного медведя и льва);

слой 4 (1,5–2,0 м) – зеленоватый суглинок с измененным известняковым щебнем и костями. На глубине 1,6–1,7 м большое скопление костей пещерного медведя черного цвета;

слой 5 (2,0–2,2 м) – в различной степени литифицированные фрагменты пород

светло-коричневого цвета: от супеси до брекчии. Подавляющее большинство костей покрыты дендритами гидроксидов марганца. Кости представлены в основном останками летучих мышей и мелких грызунов. Ниже залегают коренные известняки.

В четвертом слое выявлены весьма специфические зональные псевдоморфозы (рис. 1, 2) развивающихся по обломкам известняков и натечных образований (мраморного оникса). Центральная их часть сложена практически неизменной карбонатной породой. Внутренняя кайма состоит из фосфатного вещества с рако-



Рис. 1. Зональные кальцит-апатитовые каймы замещения на обломках известняка. В центре – брахиопода каменноугольного возраста

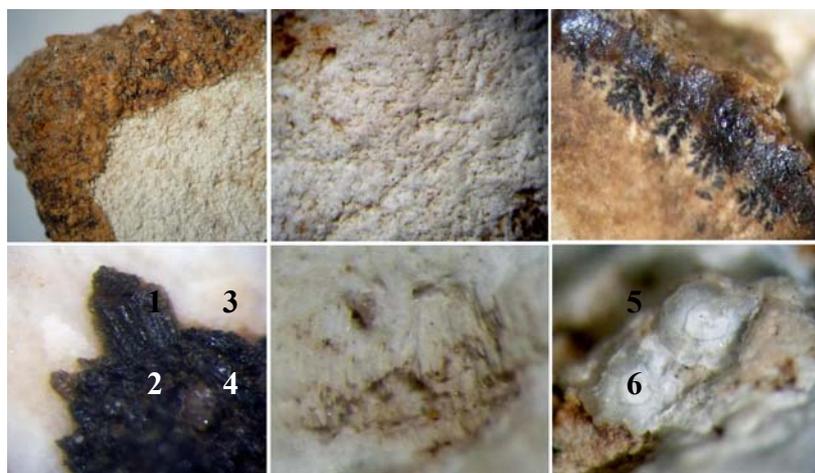


Рис. 2. Детали зональных кайм и приуроченные к ним минералы: 1 – апатитовая кайма, обволакивающая и наследующая неровную поверхность зернистого известняка; 2 – сrostки кристаллов вивианита; 3, 4 – игольчато-пористое строение внешней карбонатной оторочки; 5 – поздние дендриты гидроксидов марганца в трещине, секущей фосфатную кайму и карбонатное ядро; 6 – халцедон-кварцевые сферолиты

вистым изломом, светло-коричневого цвета, напоминающего столярный клей. Внешняя кайма сложена плотным тонкодисперсным или игольчато-пористым карбонатным материалом. К границам этих зон тяготеют единичные халцедон-кварцевые сферолиты и сростки кристаллов вивианита. Особенно много дендритовидных примазок гидроксидов марганца, которые отмечаются также в трещинах, секущих все зоны псевдоморфоз.

Наличие на поверхности фосфатной каймы трещин усыхания отражает содержание в ней воды и формирование из коллоидного раствора. Предполагается, что в процессе его взаимодействия с обломками известняков происходила диффузия фосфатного материала во внутреннюю часть и транспортировка растворенного

карбоната кальция через коллоидную мембрану, что и обусловило тонкодисперсное и игольчатое строение внешней каймы. В процессе замещения нередко в виде теневых структур сохраняются внутренние элементы исходного субстрата, будь то крупнозернистое строение исходного известняка или элементы анатомии брахиопод. Нахождение гидроксидов марганца в секущих трещинах отражает его формирование после (частичного?) обезвоживания фосфатного вещества.

В пятом слое, в основании разреза рыхлых отложений, залегает прослой брекчиевидного фосфорита (рис. 3), насыщенного обломками карбонатов, в различной степени преобразованных. Основная масса фосфорита часто имеет кавернозное строение, связанное со стягивани-



Рис. 3. Общий вид и внутреннее строение (справа) обломков брекчиевидных фосфоритов. Включения представлены фрагментами известняка и пещерного оникса, в различной степени замещенными и перекристаллизованными



Рис. 4. Детали строения фосфоритов: 1, 2 – участки глобулярно-кавернозного цемента; 3 – корочка обезвоживания на поверхности фосфата; 4 – участок натечного строения; 5 – кокардовые и шестоватые агрегаты кальцита и апатита внутри измененных карбонатных обломков

ем фосфата в глобулярные обособления размером до 0,5 см (рис. 4). Реже отмечаются натечные агрегаты. Как и в случае псевдоморфоз, на поверхности глобулей видны следы обезвоживания и растрескивания. Обломки известняков могут быть замещены как зонально, так и в виде

сложных брекчиево-кокардовых или шестоватых карбонат-фосфатных агрегатов. Наличие большого количества включений псамитовой и пелитовой размерности позволяет предполагать, что фосфатный гель практически полностью заместил исходный песчано-глинистый материал.

ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ КОСТНОГО МАТЕРИАЛА И НОВООБРАЗОВАННЫХ ФОСФАТОВ

Изучение химического состава новообразованных фосфатов и предполагаемого в качестве исходного костного материала (табл. 1, рис. 5) позволило установить, что основная часть фосфатов кайм

по Ф.В. Чухрову [5], для коллоидных минералов даллита и гроднолита. В большинстве фосфатов установлено присутствие дополнительных анионов: серы, хлора и, возможно, фтора.

Таблица 1

Химический состав костных фрагментов пещерного медведя и новообразованных минеральных фаз, масс. %

Элемент	1	2	3	4	5	6	7	8	9
O	37,54	39,92	33,61	33,57	31,21	33,77	33,31	35,52	32,92
P	15,22	17,24	15,00	13,50	13,13	15,21	15,26	16,4	13,53
Cl	0,37	0,43	0,18	0,26	0,43	0	0,21	0,07	0
Na	0,61	0,77	0,52	0,44	0,37	0,20	0,46	0,19	0,22
Mg	0,11	0,19	0,10	0,12	0,10	0,06	0,16	0	0,16
K	0	0	0,24	0,05	0,10	0,09	0,34	0	0,07
Ca	29,89	33,23	30,46	28,73	27,62	34,08	30,46	33,58	28,80
Mn	0	0	0,37	0,20	0,06	0,24	0	0,25	0,09
Fe	0,38	0	1,12	0,10	0	0,43	1,32	1,46	0,08
Sr	0,74	0,78	0,59	0,66	0,52	0,82	0,62	0,96	0,79
Ba	0	0	0,16	0	0	0	0	0	0,16
S	0	0	0	0	0	0	0,41	0,14	0,24
Al	0	0	0	0	0	0,07	0	0	0,04
U	0	0	0	0	0	0	0	0	0,18
Сумма	84,85	92,57	82,34	77,65	73,55	84,98	82,55	88,57	77,28

1 – эмаль молочного зуба (1,3–1,5 м); 2, 3 – эмаль и сердцевина клыка взрослой особи (1,3–1,5 м); 4, 5 – кость: плотная внешняя часть и губчатая центральная (2–2,2 м); 6–8 – фосфатная оторочка на обломках известняка (1,5–2 м); 9 – глобулярный фрагмент фосфатной породы (брекчии) (2–2,2 м). Недостаток до 100 % объясняется присутствием гидроксил-иона, воды и органического вещества. (Анализы выполнены в ПГУ на сканирующем электронном микроскопе S-3400N с приставками EDS, WDS и EBSD. Аналитик К.П. Казымов)

замещения и костей представлена апатитом (гидроксил-апатитом). Эмаль зубов пещерного медведя наиболее близка к ортофосфату – витлокиту с формулой $Ca_3(PO_4)_2$. Возможно также присутствие нормативного монетита H_4CaPO_4 . Некоторый избыток нормативного кальция в фосфорите и одной из кайм замещения позволяет предполагать присутствие минералов $CaCO_3$ или $Ca(OH)_2$, характерных,

Содержание малых компонентов показало (табл. 2), что кости, по сравнению с фосфоритом, обогащены только Mn, Zn, Sr, Cd и U. Содержание последнего практически на порядок больше, чем в костях из Махневской пещеры. Повышенное содержание урана в костях может быть связано с его восстановлением из инфильтрующихся растворов белковым веществом, которое обволакивает кристаллы

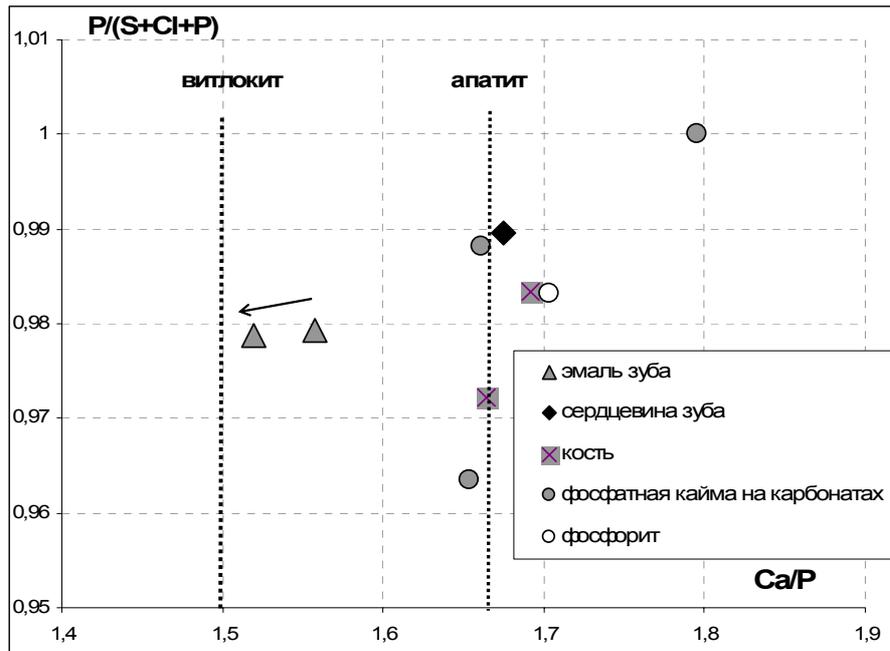


Рис. 5. Соотношения минералообразующих элементов в костных останках пещерного медведя и минеральных фазах. Стрелкой показана эволюция состава эмали от молочного зуба к коренному

Таблица 2

Содержание малых элементов в кости медведя (1) и новообразованном фосфорите(2), г/т

Эл-т	1	2	Эл-т	1	2	Эл-т	1	2
Li	0,6282	2,2051	Nb	0,7980	7,8800	Tb	0,0789	0,3307
Be	0,3521	0,7668	Mo	0,9521	1,6717	Dy	0,4864	1,9263
Sc	1,0625	4,8312	Ag	0,0034	0,0137	Ho	0,1037	0,4019
Ti	827,4456	1911,3435	Cd	2,2175	1,5814	Er	0,2871	1,1225
V	13,6555	48,7721	In	0,0082	0,0201	Tm	0,0451	0,1622
Cr	10,2825	42,6732	Sn	0,4572	1,1427	Yb	0,2752	1,0620
Mn	1636,9013	1093,2278	Sb	0,1217	0,2613	Lu	0,0401	0,1675
Co	4,6949	8,7951	Te	0,1197	0,1329	Hf	0,1933	2,0114
Ni	41,5190	62,9426	I	0,5637	0,5531	Ta	0,0395	0,4147
Cu	17,1411	25,1636	Cs	0,1669	1,7943	W	0,2239	0,6437
Zn	537,9614	113,5697	Ba	261,7606	281,7983	Re	0,0128	0,0155
Ga	4,5646	6,5306	La	2,3145	11,1034	Hg	0,0692	0,0928
Ge	1,0057	0,9593	Ce	4,8906	24,1736	Tl	0,0867	0,1995
As	0,1924	0,3118	Pr	0,6186	2,8836	Pb	2,8157	7,5375
Rb	3,7930	52,4252	Nd	2,6832	12,0018	Bi	0,0182	0,0551
Sr	290,1916	163,0877	Sm	0,5659	2,4517	Th	0,2665	3,9798
Y	4,1675	13,6825	Eu	0,2493	0,5714	U	10,0883	1,6169
Zr	8,4962	84,6017	Gd	0,4890	2,1304			

Анализы выполнены методом ICP-МС в ИГиГ УрО РАН, г. Екатеринбург.

апатита в твердой ткани костей. Принято считать, что содержание в костном материале высокозарядных элементов, в том числе урана и тория, отражает их возраст. Анализ материалов, приведенных в работе [4], позволяет утверждать, что в целом это правило выдерживается (рис. 6), однако на многих проявлениях содержание

урана вниз по разрезу убывает, что может объясняться влиянием терригенного субстрата, для которого характерна ториевая специализация. Вероятно, с влиянием замещенного глинистого материала связано и увеличение практически на порядок содержания редких земель в фосфоритах по сравнению с костями.

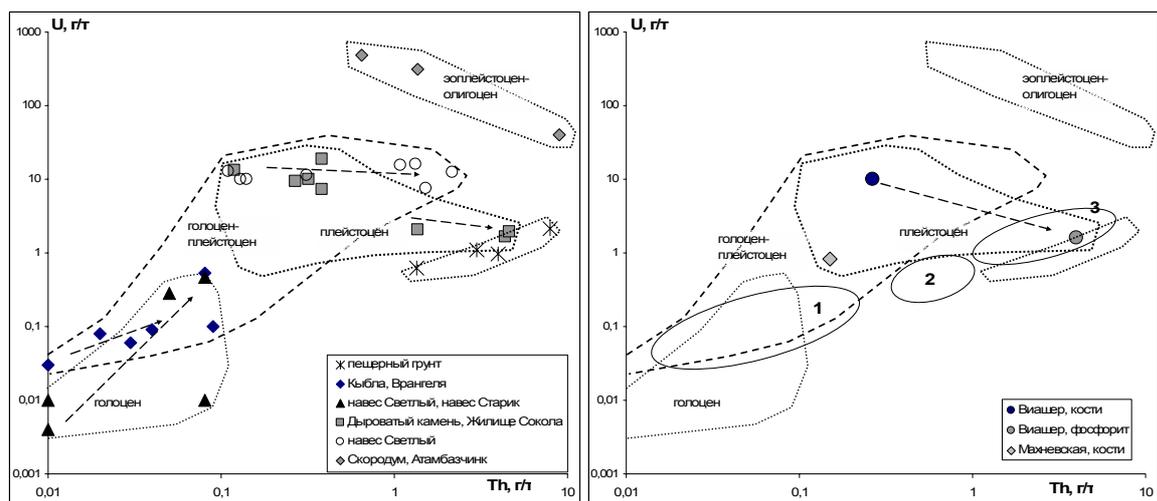


Рис. 6. Соотношение урана и тория в костях и фосфоритах Виашерской пещеры в сравнении с таковым в костях животных различного возраста (по материалам Н.Г. Смирнова и др., 2009) и осадочными породами Прикамья (1 – гипс-ангидритовые; 2 – карбонатные; 3 – глинисто-карбонатные). Стрелками показана эволюция состава костей в отдельных разрезах от верхних слоев к нижним

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые в пещерах Прикамья зафиксированы фосфоритовые породы, в образовании которых, наряду с копролитами, предполагается участие костного материала пещерных медведей. Установлена вертикальная зональность в распределении новообразованных минеральных фаз. Прослежена химическая и минералогическая специализация различных частей скелета медведей и унаследованность химизма новообразованных фосфатов от замещаемых субстратов. В проявлении запечатлен фрагмент круговорота фосфора

– одного из важнейших биофильных элементов. Несмотря на кажущуюся экзотичность источника фосфора для фосфоритов, стоит отметить, что первый российский фосфорный завод был открыт в Перми Е.К. Тупицыным в 1871 г. и базировался на переработке костей домашнего скота.

Авторы выражают благодарность Б.Т. Ридушу, К.П. Казымову, В.А. Смирнову, У.В. Жаковой, Е.П. Чирковой за помощь при исследовании данных образований.

Библиографический список

1. Еремин Н.И. Неметаллические полезные ископаемые. – М.: Изд-во МГУ; ИКЦ «Академкнига», 2007. – 459 с.
2. Косинцев П.А., Воробьев А.А. Остатки крупных млекопитающих из местонахождения Виашер на Среднем Урале // Плейстоценовые и голоценовые фауны Урала. – Челябинск, 2000. – С. 105 – 122.
3. Кузьмина И.Е. Некоторые данные о млекопитающих Среднего Урала в позднем плейстоцене // Бюллетень комиссии по изучению четвертичного периода. – М., 1975, № 43. – С. 63 – 71.
4. Физико-химические характеристики ископаемых костных остатков млекопитающих и проблема оценки их относительного возраста. Ч. 1. Термический и масс-спектрометрический элементный анализ. / Н.Г. Смирнов, С.Л. Вотяков, Н.Н. Садыкова, Д.В. Киселева, Ю.В. Щапова. – Екатеринбург, 2009. – 118 с.
5. Чухров Ф.В. Коллоиды в Земной коре. М. : изд-во АН СССР, 1955. –672 с.
6. Hill C.A., Forti P. Cave minerals of the world. // National Speleological Society. – Huntsville, 1986. – 238 p.