

УДК 551.86:553.068:553.08

**(Fe-Ca-Al)-ФОСФАТНАЯ МИНЕРАЛИЗАЦИЯ
С ПОВЫШЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ОТЛОЖЕНИЯХ
ПОГРЕБЕННОЙ СРЕДНЕЮРСКОЙ ПАЛЕОДОЛИНЫ
(РУДОПРОЯВЛЕНИЕ ШАНКИНКА, МОСКОВСКАЯ ОБЛАСТЬ,
ЦЕНТРАЛЬНАЯ ЧАСТЬ РУССКОЙ ПЛИТЫ)**

© 2024 г. И. А. Новиков^а *, А. А. Разумовский^б, Ю. В. Яшунский^б, А. А. Александров^а,
Е. А. Молькова^а, П. П. Федоров^а

^аИнститут общей физики им. А. М. Прохорова РАН,
ул. Вавилова, 38, Москва, 119991 Россия

^бГеологический институт РАН, Пыжевский пер., 7, стр. 1, Москва, 119017 Россия

*e-mail: ivan.a.novikov@gmail.com

Поступила в редакцию 10.04.2023 г.

После доработки 03.10.2023 г.

Принята к публикации 03.11.2023 г.

Новое проявление фосфатной минерализации, получившее название Шанкинка, изучено в устье р. Федыковская в Рузском районе Московской области. Главные минеральные фазы представлены дельвокситом, митридатитом, фторапатитом и крандаллитом. Установлено, что проявления алюминий- и феррофосфатов приурочены к палеодолинам байос-батского возраста, врезанным в каменноугольные породы и частично заполненным среднеюрскими келловейскими морскими отложениями. Структурные особенности зоны фосфатизации и существенное обогащение новообразований Sr, Ba, Co, Ni, Zn, Cu, РЗЭ указывают на возможную связь образования фосфатных минералов с перекрывающими отложениями оксфордского века. Можно предположить, что формирование эпигенетической фосфатной минерализации связано с просачиванием обогащенных фосфором иловых вод из богатых органическим веществом оксфордских осадков в подстилающие келловейские рыхлые породы, богатые минералами железа.

Ключевые слова: дельвоксит, крандаллит, митридатит, фторапатит, фосфаты, байос-батские палеодолины, оксфорд, подмосковная свита, Московская область.

DOI: 10.31857/S0024497X24020051, EDN: zbukmd

На юго-востоке Рузского района Московской области в правом борту современной долины р. Федыковская недалеко от ее устья (55°37.687' с.ш., 36°22.100' в.д.) обнажен поперечный разрез небольшой палеодолины, врезанной в карбонатные породы мячковского горизонта московского яруса карбона и погребенной под черными глинами оксфордского яруса верхней юры. В преимущественно терригенных породах келловейского яруса, выполняющих линзу этого вреза, нами впервые была обнаружена ассоциация новообразованных (Fe-Ca-Al)-фосфатов, включающая дельвоксит, митридатит, вивианит, фторапатит и крандаллит. Ранее сходная фосфатная минерализация была обнаружена приблизительно в 10 км к юго-востоку от рассматриваемого рудопроявления, в пределах

ныне рекультивированного карьера у с. Григорово. На этом объекте, известном с начала прошлого столетия, полное минералогическое описание было выполнено только для двух аморфных фаз: феррофосфата, сходного с дельвокситом, и его разновидности, подвергшейся частичному гидролизу [Годовиков, Дьячкова, 1961]. Другие фосфаты (сантабарбарит, митридатит, рокбриджит, фосфосидерит и пр.) в литературе не обсуждались, хотя и были переданы в Научно-исследовательский фонд образцов Минералогического музея им. А.Е. Ферсмана РАН (ФММ), где были доизучены и каталогизированы. Значительная часть образцов из верхней части разреза карьера Григорово поступила в ФММ из сборов В.И. Степанова [Белаковский, Никифоров, 2014], которого можно считать

первооткрывателем железо-фосфатной минерализации в Рузском районе Московской области. Стоит отметить, что не верифицированные в минералогическом плане находки “фосфатов железа” в окрестностях Москвы упоминаются с начала XX в. [Николаевский, 1912].

Новое проявление фосфатной минерализации обнаружено нами в 2022 г. Оно, вероятно, генетически схоже с проявлением подобных минералов в карьере Григорово, так как оба этих объекта расположены в пределах одной палеодолины. В настоящей работе показана структурная позиция рудопоявления Шанкинка, приведено его литологическое описание и детально проанализированы

главные фосфатные минеральные фазы. Название “Шанкинка” дано в соответствии с историческим балтским гидронимом, по старому названию р. Фельдовская, подчеркивающему искусственное изменение формы ее долины в результате отработки железных руд (от глаголов “*šainytis*”, “*šiētī*”, имеющих значение “углублять”, “разрезать”, “выкапывать ров”) [Федченко, 2020].

ОБЩИЕ ЧЕРТЫ ГЕОЛОГИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ

На изученной площади (рис. 1) обнажаются: карбонатные породы московского яруса карбона

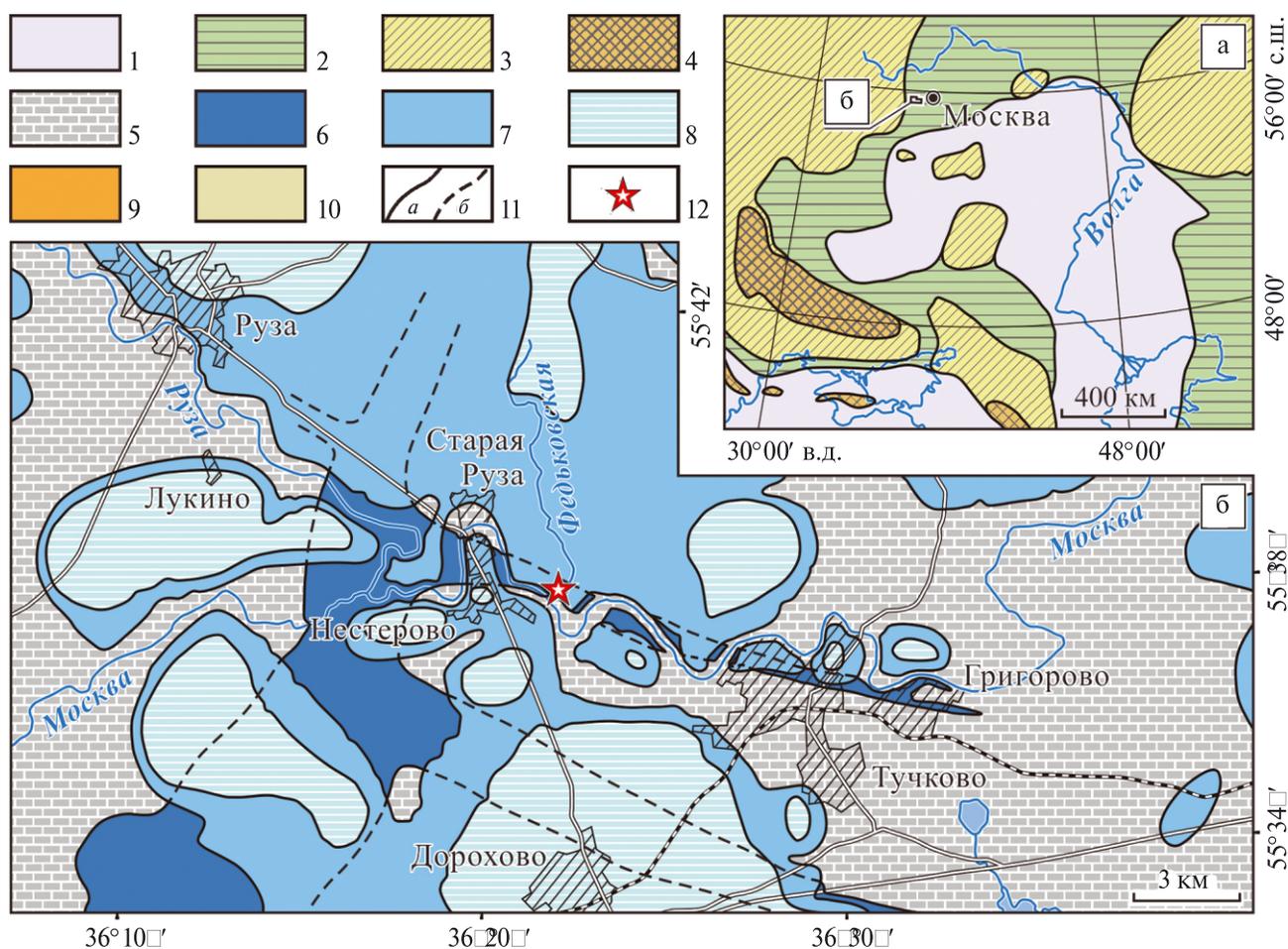


Рис. 1. Палеогеографическая схема юго-западной части Восточно-Европейской платформы для байосского–батского веков юрского периода (составлена по данным [Атлас, 1968] с изменениями) (а) и схема геологического строения нижнего течения р. Руза (составлена по данным [Лачинова и др., 1999] с изменениями) (б).

1–4 – палеогеографические обстановки: 1 – море: прибрежная зона и мелководная часть шельфа, 2 – равнины: низменные аккумулятивные, прибрежные, периодически заливаемые морем, 3 – равнины холмистые, 4 – равнины возвышенные, плато; 5 – каменноугольные отложения московского яруса: известняки, доломиты, глины; 6 – байосско-келловейские отложения палеодолин: железисто-терригенно-карбонатные коры выветривания; 7 – келловейско-кимериджские глины; 8 – титонско-альбские отложения: пески, глины, алевриты; 9, 10 – только на профилях (см. рис. 3): 9 – лимонитизированные (гётитизированные) сидериты, 10 – четвертичные отложения различного генезиса, неразделенные; 11 – геологические границы: а – достоверные, б – предполагаемые; 12 – местонахождение Шанкинка.

(преимущественно мячковского подъяруса), терригенные породы с линзами углистого вещества и “рудные” массивные сидериты байос-батского интервала средней юры, карбонатно-глинистые породы с железистыми оолитами среднекелловейского подъяруса а также песчано-глинистые отложения келловейя–кимериджа средней–верхней юры с богатыми органическим веществом глинами в основании оксфордского яруса. По данным геологического картирования, разрез мезозоя общей мощностью до 90 м завершают песчано-глинистые отложения верхней юры–нижнего мела [Лачинова, 1999]. Также широко развиты разнообразные четвертичные комплексы пород: ледниковый, озерный, аллювиальный, склоновый и др.

В отличие от более древних образований мезозоя оксфордские породы в пределах Рузского района имеют сплошное распространение, за исключением тех областей, где они были замещены или уничтожены четвертичными процессами. Результатом последних являются крупные экзарационные врезы северо-западного удлинения, ныне заполненные ледниковым

материалом, а также эрозионные врезы современных речных долин. Вне этих четвертичных структур, на большей части рассматриваемой площади характерные битуминозные черные глины оксфордского яруса непосредственно перекрывают известняки карбона, и лишь на ограниченных участках, соответствующих реликтовым фрагментам палеодолин, оксфордские породы надстраивают более древние юрские образования. На этих участках палеодолины не были полностью реформированы обширной оксфордской трансгрессией, и в донных частях врезов сохранились линзы выполнения, сложенные механически перемешанными разновозрастными породами, предположительно байос-батского и келловейского возраста (рис. 2). Стоит отметить, что черные битуминозные глины нижней пачки оксфорда, которые в некоторых разрезах выделяют в подмосковную свиту [Олферьев, 2012], геохимически весьма контрастны по отношению к подстилающим карбонатным породам. В общих чертах это было отмечено еще в начале прошлого века [Николаевский, 1912]. Такая контрастность делает возможным

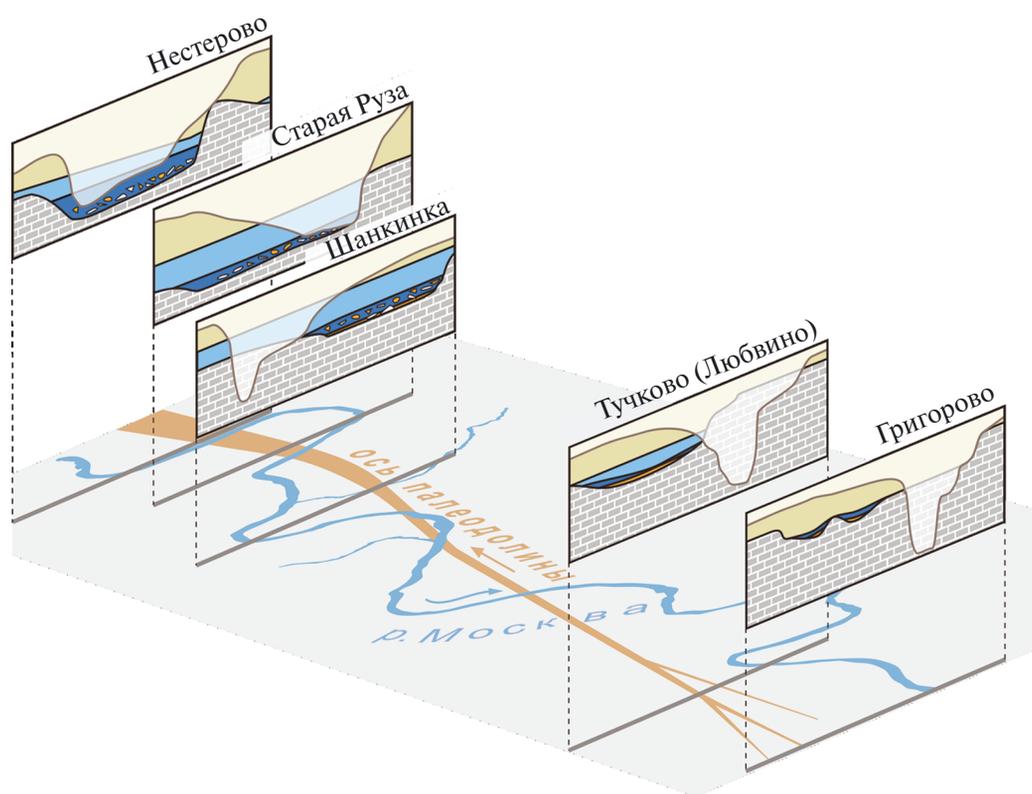


Рис. 2. Внемасштабная схема поперечного строения палеодолины Григорово–Нестерово и ее взаимоотношений с вмещающими и перекрывающими осадочными комплексами. Условные обозначения см. рис. 1.

появление различных “реакционных” минеральных новообразований, развитие которых можно было бы ожидать на всей обширной площади контакта оксфордских глин и подстилающих карбонатных пород. Однако установленная нами специфическая фосфатная минерализация проявлена менее широко. Фосфатные новообразования присутствуют ниже подошвы оксфордских пород только в том случае, когда последние перекрывают карбонатно-глинистые породы среднеюрского возраста. На большей части территории района, где породы оксфордского возраста лежат непосредственно на карбонатных породах московского яруса каменноугольной системы, проявления фосфатов железа и кальция нами обнаружены не были. Можно предположить, что такая избирательность связана с тем, что породы, выполняющие до-оксфордские палеодолины, благодаря своим текстурно-структурным и геохимическим особенностям являлись специфическим субстратом, благоприятным для эпигенетических преобразований. Эти смешанные терригенно-карбонатные отложения байос-батского и келловейского возраста мы детально изучили методами рентгеновской порошковой дифракции, энергодисперсионной спектроскопии, дифференциального термоанализа. Они резко отличаются от каменноугольных карбонатных пород по характеру гидрологической проницаемости, особенностям глинистого вещества и количественному соотношению в них кальцийсодержащих и железосодержащих минералов. В их составе преобладает смектитовый глинистый матрикс, включающий гётитовые оолиты, присутствуют: лимонитизированные келловейские сидеритолиты (хемогенные осадочные породы, преимущественно состоящие из мелкозернистого сидерита), перемытые батские лимонитизированные рудные сидериты, фрагменты силицитизированных известняков карбона и кальцит. Последний в породах палеодолин присутствует и как аутигенная фаза (в составе новообразованных конкреций), и в составе обломочного материала разного размера: от карбонатного песка до метровых окатанных обломков каменноугольных известняков.

Исходя из такой избирательности фосфатно-эпигенеза по отношению к субстрату, можно заключить, что поиск аналогичной фосфатной минерализации должен быть основан только на комплексном — структурном, минералогическом и литологическом изучении погребенных долин и связанных с ними пород. Под “эпигенезом” мы понимаем наложенные изменения, происходящие в осадочной породе, собственные

диагенетические преобразования которой были завершены, при условии, что эти изменения происходят под воздействием химических агентов, связанных с поздними экзогенными процессами. В описываемом случае, совокупность химических преобразований келловейского субстрата и процесс фосфатизации можно рассматривать, как инфильтрационный катагенез, связанный с последующей оксфордской трансгрессией [Сазонова, Сазонов, 1967; Sahagian et al., 1996]. В некоторых странах для описания подобного процесса и его результата принят термин “вторичный диагенез” или “повторный диагенез”.

Обнаруженное нами проявление фосфатной минерализации может быть интересно для минералогов, так как позволяет в естественных обнажениях изучать в неизменном состоянии фазы, склонные к окислению и гидратации с переходом в окислы-гидроокислы железа. Сохранность минеральных ассоциаций связана с тем, что перекрывающие оксфордские породы в пределах рудопроявления не были существенно затронуты позднейшими экзогенными процессами, что и обеспечило геохимическую “консервацию” минералов в подстилающих породах келловей. Таким образом, рассматриваемые в настоящей работе особенности проявления (Fe-Ca-Al)-фосфатов в среднеюрских отложениях небольшой палеодолины можно считать референсными при описании близких по минеральному составу и происхождению объектов.

СТРУКТУРА И СОСТАВ ПОРОД, ВМЕЩАЮЩИХ ФОСФАТНУЮ МИНЕРАЛИЗАЦИЮ

Нижнюю возрастную границу заложения палеодолины определить сложно. Начало ее формирования могло быть связано с любым временным отрезком пермь-раннеюрского “великого перерыва”, когда на большей части Восточно-Европейской платформы господствовали континентальные условия. Однако по характеру выполняющего врез материала (рис. 3), последний этап формирования долины можно рассматривать как байос-келловейский.

В донной части погребенного вреза палеодолины можно видеть разновозрастные перемытые и механически перемешанные породы. Непосредственно в районе фосфатного проявления видимая глубина вреза составляет 4.5 м, что, вероятно, существенно меньше фактических значений, так как северный высокий борт палеодолины на этом участке не обнажен

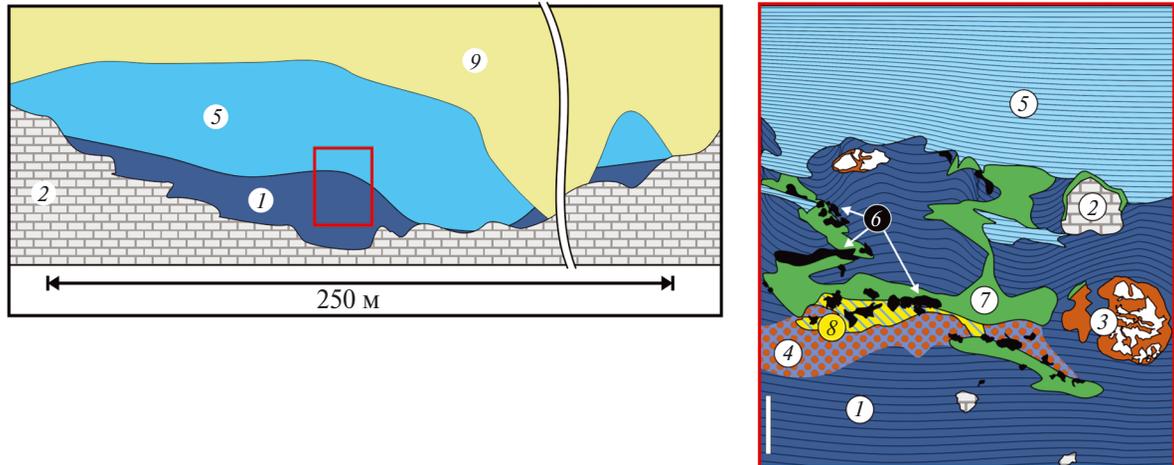


Рис. 3. Схема взаимоотношений разновозрастных пород в западном борту долины р. Федьковская (слева) и зарисовка расчистки в зоне развития фосфатизированных пород рудопроявления Шанкинка (справа, длина масштабной линейки 0.1 м).

1 – монтмориллонитовые глины с дресвой карбонатных пород, редкими железистыми оолитами и линзами кварцевого песка; 2 – известняки карбона и валуны окатанных известняков; 3 – переотложенные лимонитизированные массивные сидериты; 4 – линза оолитовых сидеритолитов; 5 – перекрывающие черные (сланцевые и битуминозные) глины оксфордского яруса; 6 – нодулы дельвоксита; 7 – зоны с новообразованным митридатитом; 8 – зона новообразованного фторапатита и крандаллита; 9 – четвертичные флювиогляциальные отложения.

полностью. Полная мощность до-оксфордских отложений палеодолины в районе рудопроявления Шанкинка не превышает 1.5–2.0 м. Несмотря на сложность разреза, реконструировать последовательность эволюции палеодолины возможно, приняв во внимание тот факт, что более молодые породы последовательно цементируют обломки более древних.

Наиболее древними и самыми массивными компонентами придонной части линзы выполнения являются окатанные обломки (валуны) известняков и кремней карбона, заключенные в матрицу пестрых монтмориллонитовых глин (см. рис. 3(2), 3(3)). По структуре и составу валуны часто не имеют сходства с известняками, выполняющими ложе палеодолины. Валуны сложены характерными перекристаллизованными известняками, залегающими выше по разрезу каменноугольных пород на участках, окружающих палеоврез. Это фрагменты слоев части разреза, уничтоженной при формировании палеодолины, которые были сгружены в нее при гравитационном обрушении скалистых стенок. Несколько “палеоутесов”, являвшихся, по-видимому, бортами небольших палеодолин, в настоящее время унаследованы современными реками Руза и Москва, отмыты ими и доступны для наблюдения. Один из них находится на левом берегу р. Москвы, в 100–200 м ниже автомобильного моста в пос. Старая Руза. Литологическое

сходство окатанных валунов, залегающих в придонной части вреза, с перекристаллизованными известняками в бортах палеодолины имеет важное значение для понимания характера ее поперечного профиля, который по морфологии, наиболее вероятно, соответствовал не очень глубокому (5–15 м), но иногда обрывистому ущелью, располагавшемуся в пределах каменистой равнины, сложенной карбонатными породами. Помимо перекристаллизованных известняков среди наиболее древних осадков палеодолины можно отметить фрагменты и целые колонии колониальных кораллов рода *Petalaxis*, переотложенных из пород мячковского горизонта и замещенных кварцем. В отличие от массивных кристаллических известняков, экстрагированные из них древними эрозионными процессами цельные караваеподобные колонии кораллов должны были оказаться весьма нестойкими к механическому воздействию, если бы сохранили на момент переотложения карбонатный состав. Однако, даже в апикальной части, они имеют минимальные признаки окатывания. Это свидетельствует о том, что замещение карбонатного материала кварцем произошло до их перемещения в ложе долины, предположительно в байос-батское время.

В нижней и средней частях разреза до-оксфордских пород, выполняющих палеодолину, некоторые обломки каменноугольных

известняков заключены в матрикс частично лимонитизированных (преимущественно гётитизированных) сидеритов (см. рис. 3(3)). Наиболее плотный, массивный сидерит можно отнести к ранним образованиям. Отличие таких сидеритов от более молодых келловейских сидеритолитов заключается в отсутствии железистых оолитов в их структуре, наличии толстых внешних кайм гётитизации вокруг реликтов сидерита, примеси углистого вещества, а также в том, что часть гётитовых “скорлуп” имеет признаки окатывания до захоронения. По данным рентгенофлуоресцентного анализа, содержание Fe_2O_3 в лимоните доходит до 73 мас. % при содержании фосфора и серы менее 0.1%. В первичном залегании гётит-сидеритовые породы (железные руды) были подробно описаны нами ранее в центре г. Руза, где они выполняют пологое углубление в кровле каменноугольных известняков [Fedorov et al., 2022]. Массивные сидеритовые конкреции, близкие по структуре, минеральным примесям и химическому составу рузским гётит-сидеритовым породам, характерны и для основания киреевской рудоносной толщи, описанной в Калужской и Тульской обл., датированной позднебайосским—раннебатским возрастом палеонтологическим методом [Олферьев, 2012]. Таким образом, на основании сходства можно предположительно оценить возраст переотложенных фрагментов сидерит-гётитовых пород как байос-батский.

В свою очередь, перемытые обломки массивных гётитизированных сидеритов заключены в неяснослоистый глинистый матрикс (см. рис. 3(1)), состоящий из пестрых агрегатов монтмориллонита с оолитами. Кроме монтмориллонита они цементируются веществом вторичных карбонатных пород, также включающих в себя обильные железистые оолиты. Вторичные карбонатные породы залегают в форме неправильных линз среди монтмориллонитовых глин и распространены в средней и верхней частях разреза до-оксфордских пород палеодолины. В большинстве случаев карбонатные породы представлены мономинеральными сидеритолитами, но в отдельных линзах, помимо сидерита, в их составе начинает присутствовать заметное количество кальцита, вплоть до появления сидеритистых известняков. Как правило, карбонатные линзы переходят во вмещающие терригенные породы постепенно, по мере увеличения доли глинистого вещества во внешней зоне. Находки аммонитов, близких к *Kosmoceras proniaae* в нижней части монтмориллонитовых глин, богатой оолитами и в карбонатных линзах,

позволяют относить и те, и другие к верхнему подъярису келловейского яруса (чулковской свите). Верхняя часть разреза до-оксфордских пород палеодолины перемыта во время ингрессионной фазы оксфордской трансгрессии и фактически является базальным горизонтом толщи черных глин оксфордского яруса. Базальный горизонт обогащен крупными обломками каменноугольных известняков (чаще всего силицитизированных), обломками оолитовых сидеритолитов и повторно перемытых байос-батских лимонитизированных сидеритов. Обломки среднекелловейских оолитовых сидеритолитов иногда окислены и окружены тонкими фестончатыми и скорлуповатыми каймами гётита. Именно лимонитизированные оолитовые сидеритолиты являются оптимальным субстратом для развития аутигенных железосодержащих фосфатов, хотя подобные минеральные новообразования иногда отмечаются и во внешних зонах окварцованных кораллов, и в полостях внутри валунов каменноугольного известняка (см. рис. 3(2)).

Учитывая, что коренное ложе палеодолины формировалось с участием древних карстогенных процессов, его поперечный и продольный профили характеризуются наличием многочисленных бочагов, западин, порогов и т.п. Все это привело к переменной мощности и неоднородному вещественному составу сформировавшихся отложений, в частности, повлияло на концентрацию железистых оолитов, заключенных непосредственно в глинистом матриксе. Вариации состава пород, в свою очередь, обусловили латеральную изменчивость минеральных новообразований, связанных с эпигенетическими процессами.

Хотя структурные исследования и не являлись основной задачей настоящей работы, мы попытались реконструировать общие черты палеодолины по абсолютным высотным отметкам кровли известняков, которые определяли в гидрогеологических скважинах и в естественных обнажениях. На участке от с. Григорово до с. Старая Руза, рассматриваемая в настоящей работе палеодолина, в общих чертах своего плана, совпадает с долиной современной р. Москвы (см. рис. 1). Однако направление стока палеореки определяется как северо-западное, т.е. противоположное течению р. Москвы на этом участке. Кроме того, долина палеореки имеет более спрямленные очертания. Последнее делает возможным наблюдать разрез ее поперечного профиля сразу в нескольких обнажениях, соответствующих геометрическим пересечениям

спрямленной палеодолины, по сравнению с более извитой долиной современной реки Москва (см. рис. 2). Западнее с. Старая Руза рассматриваемая палеодолина соединяется с крупной погребенной долиной субмеридионального (или ССВ) направления, которая является частью Главной Московской ложбины [Волкова, 1952].

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Сканирующая электронная микроскопия

Изучение морфологических особенностей минеральных агрегатов и предварительная полуколичественная оценка химического состава фосфатных минералов были выполнены на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Zeiss EVO 10 в центре коллективного пользования института общей физики им. А.М. Прохорова РАН. Анализы проводились в режиме низкого вакуума ($EP = 70$ Па) при ускоряющем напряжении 20 кВ. Для химического микроанализа использовали детектор SmartEDX (Zeiss-EDAX). Образцы не напылялись.

Рентгеноспектральный микроанализ

Количественный химический состав алюминий- и железосодержащих фосфатных минералов определен на электронно-зондовом микроанализаторе JXA-8100 (JEOL, Япония) в Лаборатории анализа минерального вещества ИГЕМ РАН. Анализ выполнялся в полированных препаратах с углеродным напылением при ускоряющем напряжении 20 кВ, токе на цилиндре Фарадея 20 нА и диаметре зонда 1 мкм. Время экспозиции на основные элементы составляло 10 сек и по 5 сек с обеих сторон от линии (фон). Для элементов Si, Al, Ti, Mg, F, Fe, Mn, Na, K, Ca, Ba, P, S, Cl, Se использовались аналитические линии K α -серии, для Sr – L α -серии. Кристаллы-анализаторы: для Si, Mg, Al, Na, Sr, P, Se – TAP, для Fe, Mn, Nd – LiF, для Ca, Ti, Ba, Cl – PETH, для S, K – PETJ, для F – LDE1. Используемые стандарты: на Si, K, Al – санидин KAlSi₃O₈, на Mg – оливин, на Fe, Na – синтетический эгирин, на Ca – шорломит Ca₃Ti₂[SiFe₂O₁₂], на Mn – спессартин Mn₃Al₂[SiO₄]₃, на Ti – ильменит FeTiO₃, на S – пирит FeS₂, на Sr – Sr-стекло, на Ba – барит BaSO₄, на F – флюорит CaF₂, на Cl – атакамит Cu₂ClOH₃, на P – фосфид галлия, на Se – синтетическое соединение SeP₅O₁₄, на Nd – синтетическое соединение NdP₅O₁₄. Расчет поправок осуществлялся по методу

ZAF-коррекции с использованием программы фирмы JEOL.

Рентгенодифракционные исследования

Рентгенофазовый анализ минеральных новообразований из зоны фосфатизации был выполнен на дифрактометре Bruker D8 Advance с Cu K α -излучением в бесфоновых кюветках в Центре коллективного пользования Института общей физики РАН им. А.М. Прохорова. Регистрация сигнала велась на воздухе в диапазоне углов от 20 до 70° 2 θ , с шагом 0.02° 2 θ , временем набора сигнала на один шаг 0.4 сек и с вращением образца 20 об./мин. Индексирование дифрактограмм и диагностика минеральных фаз проводились с использованием базы данных PDF-2 rel. 2011.

Спектроскопия комбинационного рассеяния (рамановская спектроскопия)

Спектры комбинационного рассеяния (КР) дельвоксита регистрировались на рамановском микроскопе EnSpectr M532 (Институт проблем химической физики РАН), построенном на базе оптического микроскопа Olympus CX-41 с ведущим объективом 40x. Базовая длина волны лазера составляла 532 нм. Измерение проводилось в полном спектральном диапазоне рамановского спектрометра в интервале 160–4000 см⁻¹ при спектральном разрешении 4–6 см⁻¹. Мощность лазерного излучения при измерениях составляла 10 мВт, время накопления – 1 сек. Учитывая характерное для железосодержащих фосфатов низкое отношение сигнал/шум, было выполнено усреднение 120 спектров. Для оценки спектральной воспроизводимости сравнительные измерения проводились в трех точках.

Валовый химический рентгенофлуоресцентный анализ

Для получения данных о валовом химическом составе новообразований из зоны фосфатизации были отобраны четыре пробы массой 100–120 г. Анализ выполнен в центре коллективного пользования ИГЕМ РАН на вакуумном рентгенофлуоресцентном спектрометре волновой дисперсии Axios mAX по методике HСAM ВИМС 439-РС [Методика ..., 2010].

Термогравиметрический анализ

Термогравиметрия образцов глинистой составляющей субстрата, вмещающего фосфатные новообразования, была проведена на дериватографе MOM Q-1500 D (Венгрия) со скоростью нагрева и охлаждения 10°С/мин на воздухе в платиновых тиглях. Погрешность определения

температуры составляла $+5...-5^{\circ}\text{C}$. Регистрация данных осуществлялась с помощью программного обеспечения ЭКОХРОМ (Россия).

МИНЕРАЛЫ ДО-ОКСФОРДСКИХ ГЛИНИСТЫХ ПОРОД

Учитывая важную роль келловейского глинистого субстрата в формировании эпигенетической фосфатной минерализации, остановимся на некоторых его особенностях. Рентгенодифрактометрический анализ порошков породы (без насыщения этиленгликолем) позволяет судить о том, что основным ее компонентом является минерал из группы смектитов, с примесью тонкозернистого кварца и иногда гётита (рис. 4). Полуколичественная энергодисперсионная спектроскопия показывает, что катионный состав смектитового минерала изменяется в зависимости от положения образца относительно локальных зон

интенсивной фосфатизации. Вне зоны фосфатного эпигенеза катионный состав смектитового минерала преимущественно железомagneзиальный ($\text{Ca} : \text{Fe} : \text{Mg} = 0.1 : 1.5 : 2.7$), что формально соответствует сапониту или (Mg-Fe)-монтмориллону. В рассматриваемой зоне интенсивного фосфатного эпигенеза катионный состав приближается к кальциевому, с подчиненной ролью железа и магния ($\text{Ca} : \text{Fe} : \text{Mg} = 0.5 : 1.2 : 0.2$), что соответствует (Ca-Fe)-монтмориллону. Во всех зонах в составе глинистой фазы было обнаружено повышенное содержание алюминия при отсутствии натрия (ниже предела обнаружения ЭДС). Наличие магния и железа в смектите подтверждается характерной термограммой, на которой высокотемпературные эндотермические эффекты смещены в область $520-650^{\circ}\text{C}$ (см. рис. 4б). Подобное смещение эндотермических эффектов было описано ранее [Маслова, 2014]. В целом, термограммы

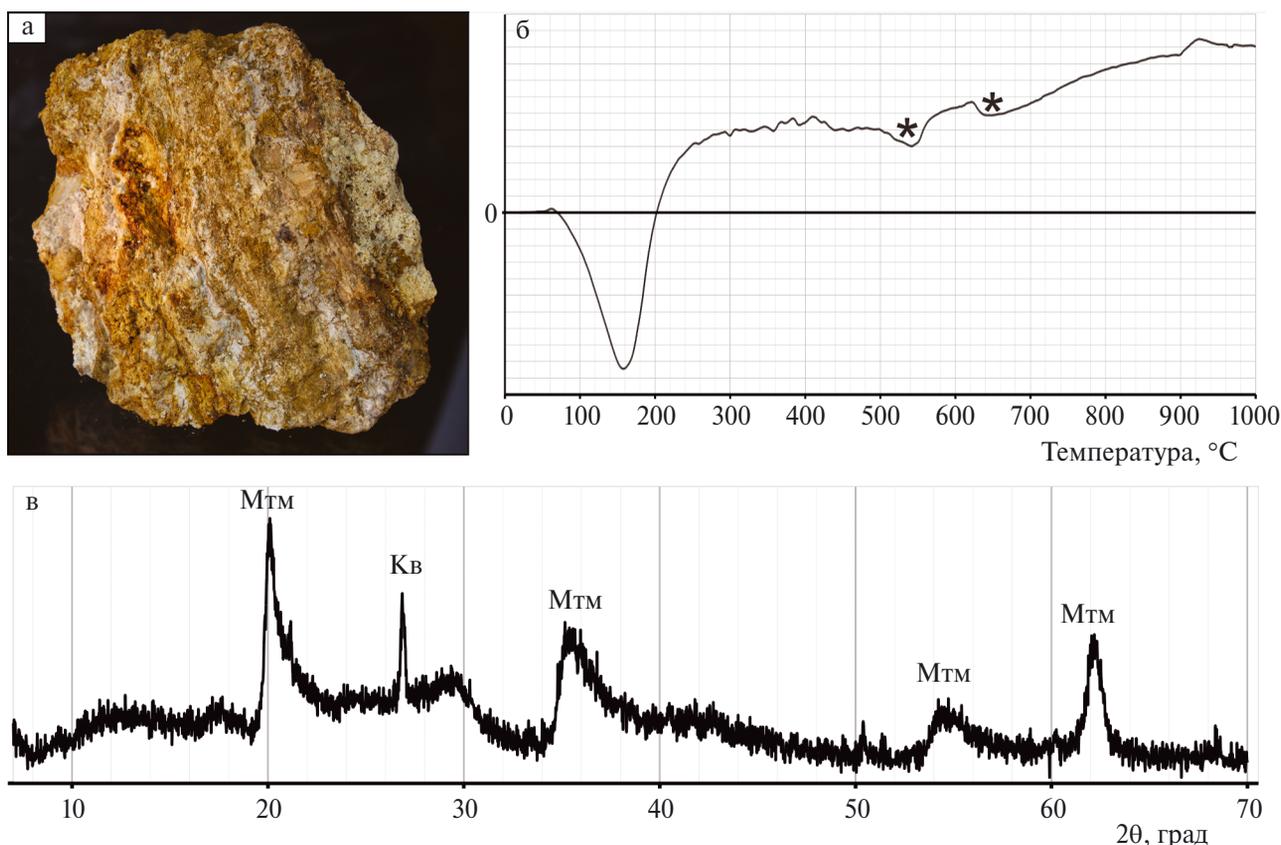


Рис. 4. Монтмориллонит из зоны фосфатизации.

а – штуф $11 \times 10 \times 4$ см; б – дифференциальная кривая нагревания, звездочкой помечено положение высокотемпературных эндотермических эффектов; в – дифрактограмма глинистого вещества без дополнительной подготовки (МТМ – монтмориллонит, Кв – кварц).

глинистого минерала близки к монтмориллониту и практически идентичны для образцов глин из разных зон келловейских пород, несмотря на различия в составе.

ФОСФАТНЫЕ МИНЕРАЛЬНЫЕ НОВООБРАЗОВАНИЯ РУДОПРОЯВЛЕНИЯ ШАНКИНКА

Как отмечалось выше, в 10–30 см ниже подошвы черных оксфордских глин монтмориллонитовые глины содержат линзы богатых железистыми оолитами известняков и сидеритолитов. Большая часть фосфатной минерализации наложена на эти породы и замещает их частично или полностью на отдельных участках разреза, особенно на южной периферии палеовреза. В меньшем объеме фосфатизация проявлена во внешних зонах валунов карбонатных известняков и внутри фрагментов окварцованных органических остатков каменноугольного возраста.

В разрезе фосфатизация фиксируется по изменению цвета и текстуры. Среди светлых келловейских глин появляются зоны, окрашенные в грязно-зеленый цвет, а также многочисленные мелкие темные красновато-черные и зеленовато-черные нодулы, придающие породе пестрый вид. Локальные зоны фосфатизации внутри линзы келловейских пород имеют вид “колонн”, “струй” или неправильную амёбообразную форму, с расширением к низу. Ширина отдельных зон достигает 60–70 см. Между зонами породы субстрата высветлены. По вертикали отдельные “струи” достигают 2/3 мощности дооксфордских пород.

Среди фосфатных минералов нами установлены: дельвоксит $\text{CaFe}^{3+}_4(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_8 \cdot 4-5\text{H}_2\text{O}$, ришеллит $\text{CaFe}^{3+}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, митридатит $\text{Ca}_2\text{Fe}^{3+}_3(\text{PO}_4)_3\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, фторапатит, крандаллит $\text{CaAl}_3(\text{PO}_4)(\text{PO}_3\text{OH})\text{OH}_6$, вивианит, аморфные фосфаты железа и алюминия переменного состава. В настоящей работе приводится детальное описание только главных минеральных фаз, доминирующих в фосфатизированных породах — дельвоксита и связанных с ним аморфных разновидностей; митридатита, а также фторапатита и крандаллита, играющих подчиненную роль в составе ассоциации; также отмечен ряд минералов, имеющих значение для реконструкции генезиса фосфатной минерализации.

Дельвоксит и другие аморфные феррофосфаты

Наиболее часто дельвоксит образует нодулы и гнезда замещения в келловейских карбонатных породах (сидеритолитах и вторичных сидеритистых известняках), но иногда можно видеть его самостоятельные желваки, легко высвобождаемые из глинистой матрицы. Размер обособлений от 4 мм до 4–5 см. Форма нодул чаще всего неправильная эллипсоидальная или бобовидная с неровной поверхностью, реже — это бесформенные выделения (рис. 5а). Естественный синерезис, возникавший при созревании аморфного феррофосфата, приводил к появлению в фосфатных желваках многочисленных трещин и полостей. Сейчас в этих полостях часто можно увидеть скрытокристаллические пленки и корки зеленого митридатита различных оттенков, иногда весьма яркого. Дельвоксит на рудопроявлении имеет очень небольшую примесь сульфат-аниона (табл. 1). Тем не менее, профиль спектра КР полностью соответствует эталонному спектру дельвоксита, включая влияние колебательных центров, соответствующих сульфат-аниону (см. рис. 5г). При расшифровке спектра КР были использованы данные [Frost, 2011].

Строго говоря, низкосернистому дельвокситу с избытком фосфат-аниона соответствуют только наиболее светлые желтоватые и охристо-бурые разновидности со смолистым блеском, которые слагают внутреннюю часть обособлений. Эмпирическая формула такого дельвоксита, рассчитанная по результатам химического анализа: $(\text{Ca}_{0.7}, \text{Mg}_{0.1})_{\text{S}=0.8}(\text{Fe}^{3+}_{3.9}, \text{Al}_{0.1})_{\text{S}=2.4}(\text{PO}_4)_{2.5}(\text{SiO}_4)_{0.1}(\text{OH})_{5.8} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

Внешняя зона нодул характеризуется более темной окраской и сложена темно-бурым аморфным веществом с выраженными вишневыми рефлексами (см. рис. 5б). Она избыточно обогащена органическим веществом, природа которого нами не установлена. По химическому составу внешняя зона близка к ришеллиту (см. табл. 1). Формула слагающего внешнюю часть нодул вещества колеблется от близкой к идеальному ришеллиту: $\text{Ca}_{1.0}\text{Fe}^{3+}_{2.0}(\text{PO}_4)_{1.9}(\text{SiO}_4)_{0.1}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ до фазы с избытком железа $(\text{Ca}_{0.8}, \text{Mg}_{0.1}, \text{Fe}^{2+}_{0.1})_{\text{S}=1.0}(\text{Fe}^{3+}_{2.3}, \text{Al}_{0.1})_{\text{S}=2.4}(\text{PO}_4)_{1.8}(\text{SiO}_4)_{0.2}\text{O}_{0.6}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Во внешней, макроскопически темной зоне нодул содержится значительное количество элементов-примесей, не характерных для дельвоксита, в том числе: фтор, хлор, стронций, барий, марганец (см. табл. 1).

Часть нодул феррофосфата частично утратила первоначальное аморфное состояние в процессе созревания и включает зачаточные

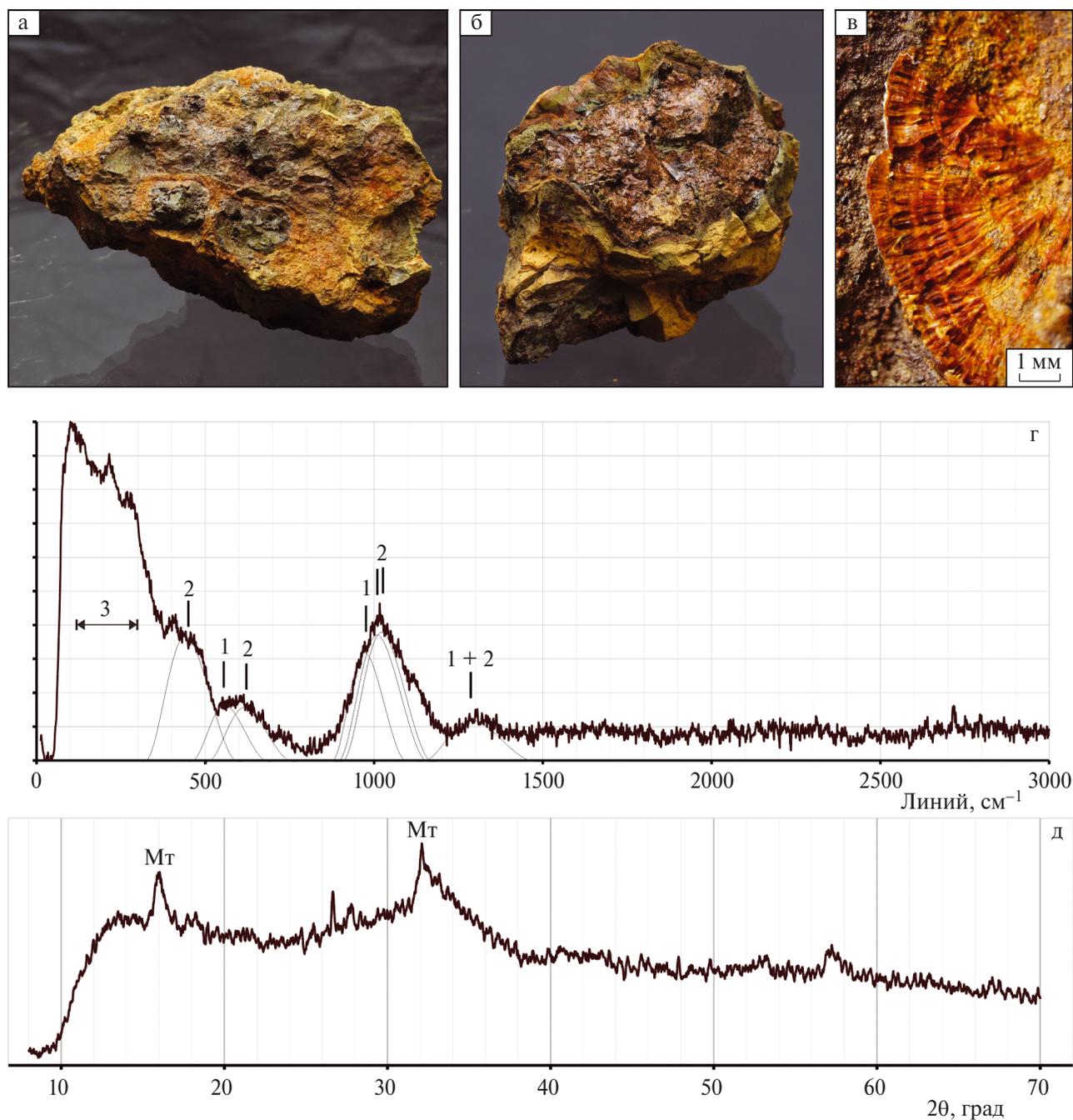


Рис. 5. Нодули темного дельвоксита в фосфатизированных сидеритолитах. а – штуф 10×6×4 см; б – типичное строение нодулей аморфного феррофосфата. Внутренняя зона сложена светлорыжевато-коричневым дельвокситом, тонкая темно-бурая внешняя зона – аморфным фосфатом, близким к ришеллиту, размер нодуля 2.5×1.5 см; в – псевдоморфоза желтого дельвоксита и красно-оранжевого фосфатистого сидерогеля по радиально-лучистому агрегату неустановленного минерала; г – спектр комбинационного рассеяния, помечены диапазоны, отвечающие колебаниям: 1 – $n_{1-4}(\text{PO}_4)^{3-}$, 2 – $n_{1-4}(\text{SO}_4)^{2-}$, 3 – воды; д – дифрактограмма порошка частично раскристаллизованного феррофосфата, демонстрирующая суперпозицию аморфного гало и слабо выраженных рефлексов, отвечающих главным рефлексам митридатита (Мт).

Таблица 1. Химический состав минералов по данным микрозондового анализа (мас. %)

№	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	BaO	SrO	Ce ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	TiO ₂	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	SiO ₂	SO ₃	Cl	F	Сумма	
Дельвоксит																			
1	0.05	0.02	9.52	0.31	0.29	0.00	не опр.	не опр.	43.76	0.34	0.00	0.19	24.16	1.85	0.08	0.00	0.00	80.57	
2	0.47	0.26	2.92	0.13	0.08	0.00	не опр.	не опр.	51.21	0.28	0.00	0.04	28.93	0.20	0.06	0.00	0.00	84.57	
3	0.42	0.19	3.55	0.17	0.14	0.00	не опр.	не опр.	49.54	0.31	0.02	0.44	26.85	0.97	0.05	0.00	0.00	82.63	
4	0.07	0.02	9.51	0.50	0.18	0.00	не опр.	не опр.	41.88	0.44	0.00	0.12	24.99	1.53	0.25	0.01	0.00	79.49	
5	0.40	0.18	3.62	0.15	0.13	0.00	не опр.	не опр.	49.77	0.23	0.03	0.45	26.74	1.17	0.11	0.00	0.00	82.97	
Ришеллит																			
6	0.09	0.02	12.18	0.31	0.49	0.00	не опр.	не опр.	36.09	0.26	0.00	0.92	29.35	1.75	0.12	0.01	0.00	81.59	
7	0.15	0.07	9.84	0.32	0.39	0.00	не опр.	не опр.	39.05	0.13	0.00	1.50	23.93	3.44	0.11	0.01	0.00	78.91	
8	0.08	0.09	8.72	0.52	0.80	0.01	не опр.	не опр.	39.43	0.27	0.00	0.99	24.90	2.23	0.14	0.01	0.00	78.18	
9	0.08	0.03	10.02	0.45	0.65	0.00	не опр.	не опр.	38.69	0.26	0.00	1.04	27.62	3.13	0.16	0.00	0.01	82.13	
10	0.13	0.05	10.32	0.45	0.64	0.00	не опр.	не опр.	38.65	0.25	0.00	1.44	26.75	3.46	0.11	0.00	0.00	82.26	
Митридатит																			
11	0.04	0.06	12.60	0.14	0.12	0.00	не опр.	не опр.	35.80	0.26	0.02	0.49	29.73	1.73	0.12	0.02	0.00	81.12	
12	0.08	0.03	12.88	0.11	0.14	0.01	не опр.	не опр.	35.30	0.21	0.00	0.49	29.81	1.97	0.11	0.05	0.00	81.15	
13	0.09	0.02	12.05	0.11	0.11	0.00	не опр.	не опр.	36.17	0.15	0.00	0.68	29.65	2.17	0.09	0.04	0.00	81.31	
14	0.05	0.00	12.61	0.14	0.12	0.00	не опр.	не опр.	36.53	0.19	0.00	0.46	29.66	1.84	0.09	0.03	0.00	81.71	
15	0.04	0.07	12.39	0.09	0.13	0.00	не опр.	не опр.	36.03	0.22	0.00	0.45	30.36	1.76	0.07	0.05	0.00	81.65	
Флорапатит																			
16	0.04	0.04	40.88	0.37	0.00	0.09	0.03	0.00	9.55	0.13	0.13	4.47	30.22	6.70	0.13	0.01	3.83	96.62	
17	0.09	0.02	43.24	0.31	0.00	0.03	0.07	0.06	4.51	0.12	0.12	3.67	32.85	5.52	0.09	0.02	2.49	93.21	
18	0.02	0.05	41.93	0.45	0.07	0.08	0.07	0.08	5.19	0.10	0.09	4.22	32.03	8.18	0.11	0.01	3.40	96.08	
19	0.02	0.12	40.39	0.33	0.00	0.08	0.13	0.06	4.57	0.08	0.09	4.89	30.79	7.61	0.15	0.01	3.31	92.63	
20	0.12	0.16	41.72	0.45	0.09	0.03	0.13	0.02	4.33	0.07	0.07	5.07	29.85	8.59	0.16	0.01	3.59	94.46	
Крандаллит																			
21	0.05	0.00	6.62	0.06	0.07	0.49	0.21	0.04	19.08	0.01	0.01	23.11	15.91	6.07	0.05	0.04	0.18	72.00	
22	0.02	0.00	7.26	0.08	0.07	0.39	0.14	0.03	24.64	0.03	0.00	27.43	18.84	7.43	0.10	0.05	0.39	86.88	
23	0.08	0.00	9.10	0.24	0.17	0.70	0.27	0.09	17.04	0.05	0.05	29.30	19.94	7.91	0.05	0.05	0.20	85.23	
24	0.02	0.02	10.26	0.25	0.24	0.77	0.35	0.05	1.76	0.03	0.02	27.27	16.67	2.01	0.20	0.13	0.00	60.05	
25	0.19	0.00	8.42	0.06	0.04	0.84	0.28	0.03	10.61	0.02	0.02	34.93	19.99	4.53	0.09	0.03	0.66	80.75	

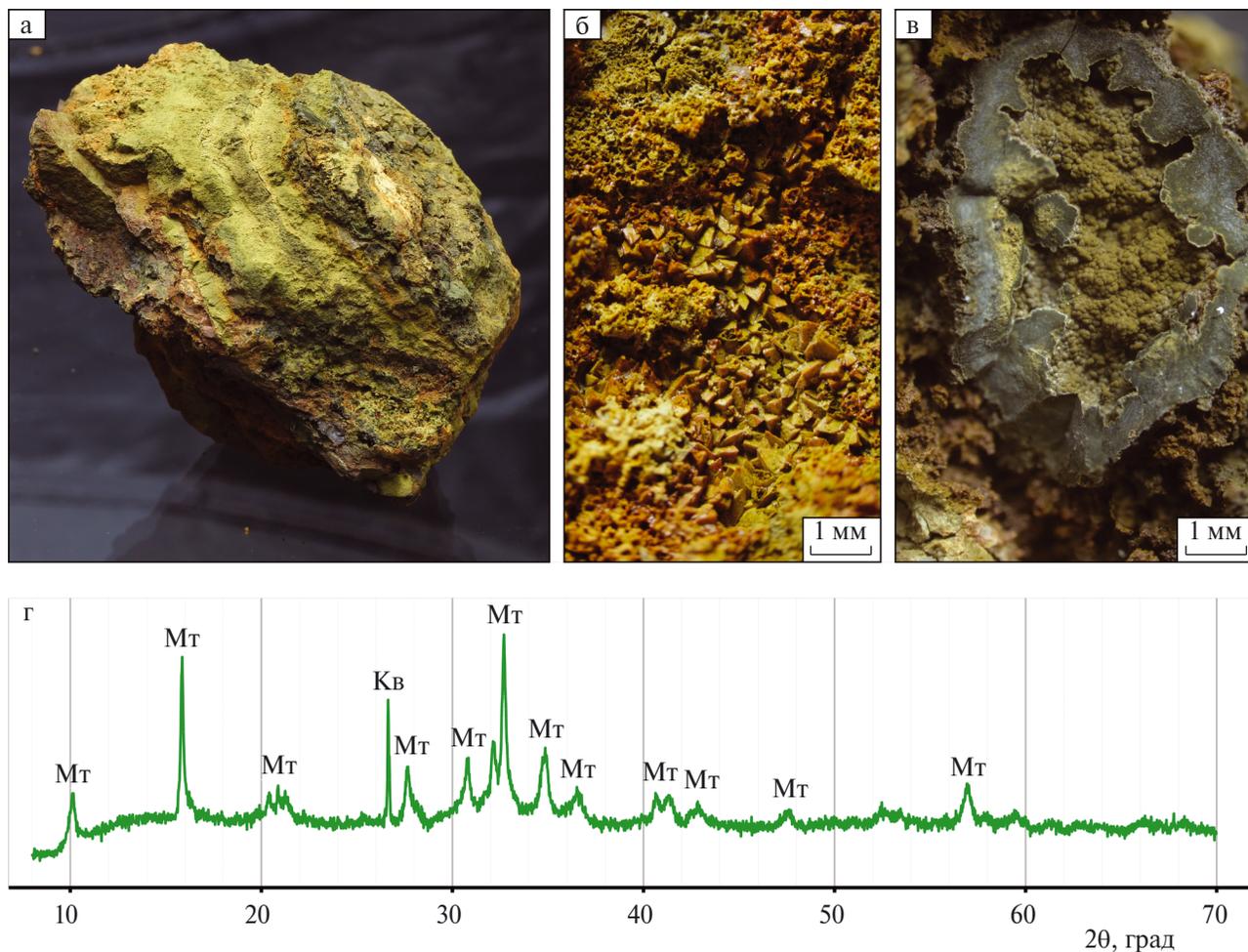


Рис. 6. Митридатит.

а – полосчатый агрегат, с чередованием зон более плотного (темнее) и рыхлого (светлее) скрытокристаллического грязно-зеленого митридатита, штуф 10×9×9 см; б – последовательная псевдоморфоза митридатита по гетиту, ранее заместившему крупнокристаллический сидерит; в – микрокристаллическая корка митридатита, выстилающая полость в нодуле дельвоксита; г – типичная дифрактограмма скрытокристаллического агрегата митридатита (Мт – митридатит, Кв – кварц).

кристаллические кластеры, более или менее равномерно распределенные в массе аморфного вещества (рис. 6). На дифракционных картинах в этом случае на фоне аморфного гало присутствуют не вполне отчетливые рефлексы, соответствующие кристаллической решетке митридатита (см. рис. 5д). Такие частично раскристаллизованные желваки имеют темно-зеленую окраску. Дельвоксит с подобными зачаточными кластерами кристаллических фосфатов был описан в Бельгии, в окрестностях г. Визе [Blondieau et al., 2019].

Помимо хорошо оформленных нодулей, дельвоксит и прочие аморфные разновидности фосфатов встречаются в виде бесформенных стекловатых обособлений, заполняющих полости во внешних частях: валунов каменноугольных

известняков, кремней и окварцованных кораллов, присутствующих в глинистом матриксе келловейских пород.

На некоторых участках рудопроявления, в трещинах оолитовых сидеритолитов можно увидеть дельвоксит иной морфологии. Это псевдоморфозы аморфного феррофосфата по сантиметровым радиальным агрегатам неустановленного минерала (см. рис. 5в). При гипергенном изменении дельвоксит постепенно гидролизуется и переходит в аморфный фосфат-содержащий сидерогель ($\text{FeOOH}_{\text{аморф.}}$) переменного состава с частично выщелоченным из него фосфат-анионом и доминирующим аморфным оксид-гидроксидом трёхвалентного железа.

Митридатит

Самые значительные массы порошковатого болотно-зеленого митридатита образуют самостоятельные линзы и пятна замещения в верхней части дооксфордских пород, выполняющих врез палеодолины (см. рис. 6а). В 10–15 см ниже подошвы оксфордских черных глин, митридатит совместно со фторапатитом замещает вторичные сидеритистые известняки и лимонитизированные (гётитизированные) оолитовые сидеритолиты. Размер индивидов в порошковатых агрегатах колеблется от 0.5 до 5–7 мкм. Замещению митридатитом подверглись как фрагменты ранних байос-батских лимонитизированных сидеритов, так и поздние келловейские оолитовые сидеритолиты. К первым относятся псевдоморфозы митридатита по характерным гётитовым “футлярам”, образовавшимся после замещения губчатым гётитом крупнокристаллического раннего сидерита (см. рис. 6б). Формирование таких “футляров” подробно рассмотрено ранее [Fedorov et al., 2022]. Во втором случае митридатит совместно с фторапатитом образует полные зональные псевдоморфозы по фестончатым коркам и почкам гётита, которые ранее окаймляли центральные части отдельных небольших линз и обломков лимонитизированных оолитовых сидеритолитов. Аналогичные, но не замещенные фосфатами корки гётита на сидеритолитах присутствуют в этом же разрезе на расстоянии 3 м от северной границы зоны фосфатизации, ближе к осевой части палеовреза.

Также достаточно часто порошковатые агрегаты митридатита замещают карбонатные реликты септ внутри окварцованных фрагментов колониальных кораллов, придавая им грязно-зеленый цвет. Наиболее контрастно окрашенные в белые и зеленые цвета образцы измененных кораллов с зонами и жеодами, выполненными крупнокристаллическим белым кварцем, оттеняющим митридатит, могут рассматриваться в качестве коллекционного материала.

В отличие от массивных порошковатых агрегатов и псевдоморфоз по сидериту и гётиту, раскристаллизовавшийся внутри нодулей дельвоксита митридатит морфологически оформлен существенно лучше (см. рис. 5в). Это кристаллические корки, состоящие из розеток расщепленных пластинчатых индивидов размером до 15 мкм. Часто такие корки имеют многослойную нерегулярную зональность, будучи сформированными при последовательной кристаллизации митридатитов черно-зеленой, болотной, яблочно-зеленой, серой и розовой окраски. При этом розоватый

оттенок кристаллических корок митридатита связан с наноразмерными выделениями фосфатистого сидерогеля, покрывающими поверхности агрегатов серого митридатита. Иногда в центральных полостях нодулей оба фосфата железа и кальция, дельвоксит и митридатит, образуют псевдоморфозы по кристаллам неизвестного минерала низшей сингонии.

Полученная нами дифрактограмма митридатита является типичной для этого минерала (см. рис. 5г), однако результаты элементного анализа позволяют предполагать присутствие двухвалентного железа, замещающего кальций в первой катионной позиции: $(Ca_{0.6}, Fe_{0.4}^{2+})_{S=2.0} (Fe_{2.9}^{3+}, Al_{0.1})_{S=3.0} (PO_4)_{3.0} O_2 \cdot 3H_2O$.

Фторапатит

Не исключено, что в пределах рудопроявления Шанкинка фторапатит имеет более широкое распространение, чем это представляется при визуальном изучении разреза. Многообразие облика его агрегатов и их сходство с другими минеральными образованиями, а также существование постепенных переходов при замещении мелкокристаллических карбонатов фосфатами, затрудняют его визуальную диагностику. Фторапатит образует как рыхлые, так и плотные (вплоть до халцедоновидных) агрегаты шоколадного, светло-бурого, охристого, желтого, белого, серого и зеленоватого оттенков. Самая крупная линза, сложенная почти мономинеральным пестрым фторапатитом, которую мы наблюдали, имеет длину около 90 см при мощности до 15 см. Нижняя часть линзы интенсивно раздроблена, вероятно в результате реализации объемных эффектов реакций замещения. Центральная часть этого обособления сложена белым фарфоровидным фторапатитом, псевдоморфно развивающимся по сидериту вместе с митридатитом, а также желтым фторапатитом, который развивается преимущественно по радикальным кристаллическим агрегатам гётита в сидерите (рис. 7а, 7в). Его эмпирическую формулу можно записать как: $(Ca_{4.4}, Fe_{0.4}^{2+}, Mg_{0.1})_{S=4.9} (PO_4)_{2.6} (SiO_4)_{0.4} F_{1.0}$. Однако учитывая наноразмерный характер сростаний с кварцем и отсутствие тестов на содержание карбонат-аниона, вхождение кремнезема в состав нельзя считать достоверным.

В окварцованных фрагментах кораллов фторапатит так же, как и митридатит, замещает кальцитовые реликты септ, образуя агрегаты, сложенные микроскопическими сферокристаллами (до 200 мкм) медового оттенка с выраженным перламутровым блеском (см. рис. 7б).

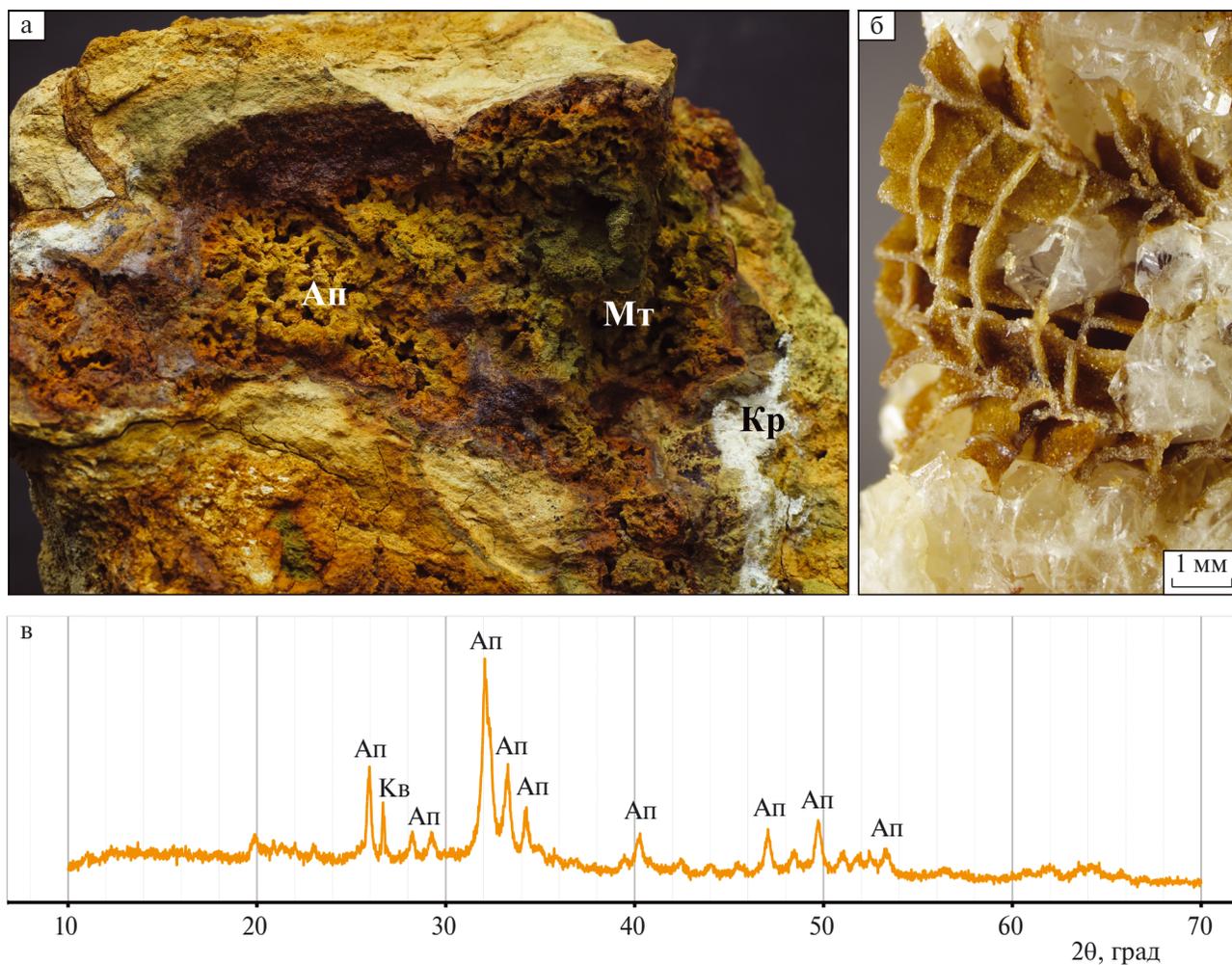


Рис. 7. Фторапатит.

а – полная псевдоморфоза фторапатита (Ап) и митридатита (Мт) по ячеистому агрегату гетита, по трещинам развивается скрытокристаллический крандаллит (Кр), ширина поля зрения – 5 см; б – псевдоморфоза фторапатита по карбонатным реликтам септ в окварцованном коралле; в – дифрактограмма фторапатита из центральной части линзы фосфатизированных пород (Ап – фторапатит, Кв – кварц).

Крандаллит

Большая часть обнаруженного на рудопроявлении крандаллита выполняет трещины и пустоты (до сантиметра) в нижней раздробленной части линз фторапатита. Это творожистые, псевдонатечные и комковатые скрытокристаллические агрегаты и корки (рис. 8а, 8б, 8в). Макроскопически агрегат крандаллита имеет ровный белый цвет, за исключением самых внешних частей корок, где он приобретает нежно-желтую окраску за счет примеси железа, вероятно замещающего алюминий. В этих же внешних частях обнаруживается и наибольшее содержание гояцитового минала (см. табл. 1). Лишь при изучении на СЭМ в них

обнаруживается кристаллическое строение. Большая часть этих агрегатов сформирована хаотично ориентированными, часто сросшимися толстотаблитчатыми микрокристаллами (до 5 мкм) псевдогексагонального облика.

Минерал интенсивно люминесцирует в голубовато-белых тонах при возбуждении любым типом ультрафиолетового излучения. Эмпирическая формула, с учетом исключенной примеси 0.3М кварца и 0.33М монтмориллонита: $(\text{Ca}_{0.9}, \text{Fe}^{2+}_{0.1})_{\text{S}=1.0}(\text{Al}_{2.7}, \text{Fe}^{3+}_{0.6})_{\text{S}=3.3}(\text{PO}_4)(\text{PO}_3\text{OH})_{0.7}(\text{SiO}_4)_{0.3}(\text{OH}_{5.9}, \text{F}_{0.1})$. Часто содержит заметные количества Sr, Ba, Ce, Nd, Y.

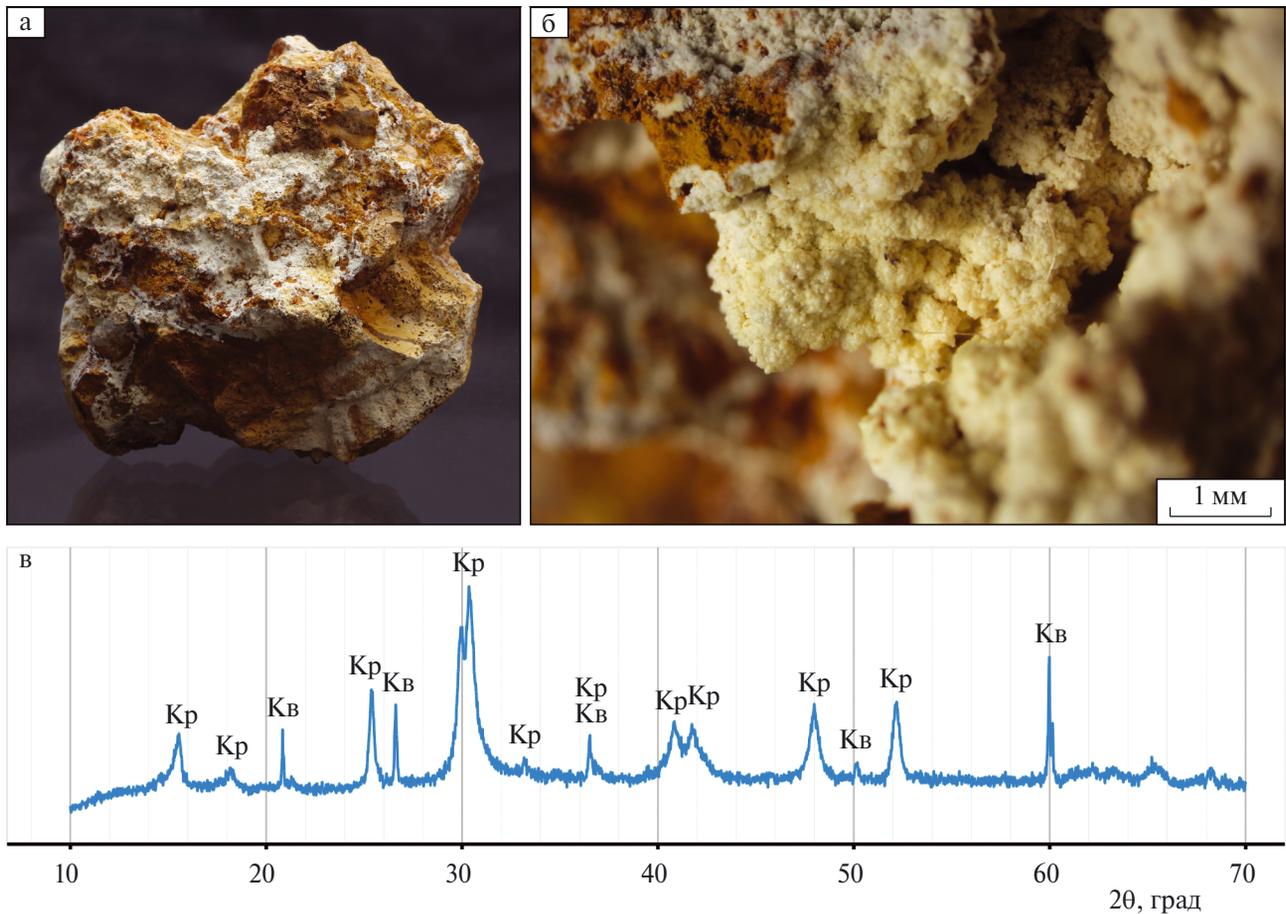


Рис. 8. Крандаллит.

а – белый скрытокристаллический крандаллит, цементирующий брекчию фосфатизированного оолитового сидеритолита, штуч 6×6×4 см; б – гроздевидные агрегаты богатого стронцием микрокристаллического крандаллита в полостях брекчированных пород; в – типичная дифрактограмма крандаллитового цемента из нижней части линзы фосфатизированных сидеритоцитов (Kr – крандаллит, Kv – кварц).

Дополнительные данные о минеральных новообразованиях

Вивианит был обнаружен в единичном случае в полостях окварцованного коралла, залегающего в кровле разреза. В кавернах силицитизированных известняков, в базальном горизонте отложений оксфорда, присутствуют многочисленные псевдоморфозы митридатита по радиальным агрегатам вивианита. На некоторых участках рудопроявления, в верхней части разреза линзы выполнения палеодолины, фосфатная минерализация замещена более поздней сульфатной с преобладанием гипса, ярозита и натроярозита, но иногда наблюдается совместное образование гипса с фосфатами. На рудопроявлении можно обнаружить и более ранние сульфаты. Например, тончайшие игольчатые микрокристаллы

барита, как правило, выстилают радиальные трещины синерезиса в желваках дельвоксита. В глинах, расположенных ниже замещенных фосфатами сидеритоцитов, присутствует асболан, сильно обогащенный кобальтом (до 11 мас. % по данным полуколичественного СЭМ-ЭДС анализа). В самой нижней части отложений, выполняющих палеодолину, встречаются перемытые каменноугольные кремни с черной сульфидизированной внешней зоной. Среди микроминералов в полостях и трещинах кремней распространены макроскопически видимые корки аморфного дисульфида никеля и железа, пирит, барит, а также аморфные фосфаты кальция, урана и РЗЭ. Все эти минеральные фазы требуют дополнительного изучения.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На первый взгляд, обилие митридатита, наложенного на оолитовые сидеритолиты, придает фосфатным породам облик, который мог бы говорить о сходстве процессов фосфатизации на рудопроявлении Шанкинка с железорудными объектами Керченского полуострова [Шамрай, Сорочинская, 1958; Юрк и др., 1960; Яхонтова и др., 1985]. Однако при детальном рассмотрении, фосфатная минерализация изученного нами рудопроявления оказывается существенно оторванной по времени от образования минералов железа. Хотя оолитовые железные руды и являются субстратом для фосфатизации, процессы их химического изменения не были связаны с непрерывной эволюцией бассейна, в котором они образовались и окислились. Набор главных минералов сближает этот объект с фосфатными проявлениями в корах выветривания, и особенно с теми из них, которые генетически или пространственно связаны с черносланцевыми породами [Юдович и др., 2020]. Крандаллит не характерный минерал для оолитовых железных руд, но, по данным работы [Юдович и др., 2020], является типоморфным для черносланцевых объектов и битуминозных пород. В этом плане можно отметить сходство Шанкинки с южноуральскими проявлениями фосфатов (Зауралово [Попов, Спиринов, 1993], Батуровский карьер [Колисниченко, Попов, 2008]) и в большей степени с европейскими (Мон-де-Грозейлер, муниципалитет Визе, Бельгия [Blondieau et al., 2019]) и австралийскими объектами, связанными с эпигенетической фосфатизацией (карьер Тома, фосфатный карьер Мокульта [Narrowfield et al., 1981]). При этом, если на южноуральских объектах новообразованные апатит, фосфаты алюминия и крандаллит – локализованы непосредственно в толще черносланцевых пород, то на бельгийских и австралийских объектах они насыщают породы, подстилающие богатый органическим веществом слой. Таким образом, наиболее схожими с рудопроявлением Шанкинка в структурном, генетическом и минералогическом аспекте, являются описанные в Бельгии проявления фосфатной минерализации, где аналогичные минералы локализуются в трещинах и замещают минералы подстилающих карбонатных пород.

Форма тел фосфатизированных пород указывает на направление перемещения фосфатизирующего раствора “сверху вниз”. В частности, обращают на себя внимание общая

каплевидная форма локальных зон фосфатизации, явное “огибание” слабопроницаемых перемытых кремневых конкреций, которое возможно сформировать при перемещении минерализующего раствора вниз. А также, тот факт, что замещение фосфатами карбонатных линз начинается с их верхней части (см. рис. 3). Такие структурные особенности локализации фосфатных новообразований позволяют предположить, что источником вещества для эпигенетической фосфатизации келловейских пород служили перекрывающие их осадки оксфордского яруса. Это предположение хорошо согласуется с перечнем минералов, установленных на рудопроявлении Шанкинка и характерных для фосфатных проявлений черносланцевых толщ. Мы упоминали, что породы нижних частей оксфордского разреза в рассматриваемой локации сильно обогащены ОВ. В некоторых детально изученных разрезах, богатые ОВ глины нижней части оксфорда выделены в самостоятельную подмосковную свиту, которую можно рассматривать в качестве типичной черносланцевой толщи [Маленкина, 2016]. В свою очередь, валовый химический состав новообразованных фосфатных пород (табл. 2) имеет сходство с литохимическими особенностями битуминозных пород подмосковной свиты [Маленкина, 2016]. И породы оксфордского яруса, и линзы фосфатизированных пород обнаруживают существенно повышенные содержания: Cr, V, Ni, Cu, Y, Ce и Nd. Донором этих элементов при эпигенетическом изменении келловейских пород могли бы, по-видимому, служить и другие, более молодые образования мезозоя, но в этом случае фосфатизирующие растворы просачивались бы через значительную по мощности толщу слабопроницаемых оксфордских глинистых пород, что представляется маловероятным.

На рудопроявлении наблюдается следующая последовательность парагенетических минеральных ассоциаций, связанных с образованием фосфатов: дельвоксит ® дельвоксит + митридатит + кварц ® митридатит + фторапатит ® крандаллит, что позволяет предложить следующую схему минералообразования.

После начала оксфордской трансгрессии [Сазонова, Сазонов, 1967; Sahagian et al., 1996], уже во время первых этапов гидрохимической эволюции оксфордского бассейна, часть фосфора органических остатков в осадке, вероятно, перешла в состояние фосфатного,

Таблица 2. Валовый химический состав пород зоны фосфатизации по данным рентгенофлуоресцентного анализа

	Обр. 1	Обр. 2	Обр. 3		Обр. 1	Обр. 2	Обр. 3	Обр. 4
Породообразующие элементы, мас. %				Микроэлементы, г/т				
ППП	12.52	18.49	8.96	Rb	28	25	20	81
K ₂ O	0.73	0.72	0.42	V	76	143	73	151 (194)
Na ₂ O	0.12	<0.10	<0.10	Cr	105	126	29	182 (69)
CaO	17.76	5.3	36.62	Co	156	114	73	12 (16)
MgO	0.47	0.53	0.38	Ni	191	130	118	33 (151)
SrO	0.27	0.05	0.06	Cu	158	143	41	71 (149)
BaO	0.06	0.11	0.02	Zn	501	299	350	62 (146)
Fe ₂ O ₃	7.43	25.77	9.23	Pb	20	26	16	44 (88)
MnO	0.11	0.11	0.13	Mo	<5	<5	<5	25 (23)
TiO ₂	0.44	0.32	0.19	As	42	193	57	91 (76)
Al ₂ O ₃	9.6	6.97	3.08	Y	481	371	227	20
SiO ₂	33.06	25.43	13.22	La	328	<100	<100	<30
P ₂ O ₅	15.96	13.82	25.61	Ce	2105	823	315	<30
S общ.	0.2	1.54	0.24	Nd	718	<100	<100	<30
F	1.41	0.19	2.07	Zr	122	129	47	361
Cl	0.04	0.01	0.01	Th	<5	<5	<5	11 (5)
Сумма	100.14	99.35	100.22	U	<10	<10	<10	16 (4)

Примечание. Обр. 1 – массивный агрегат фторапатита, обр. 2 – митридатит и дельвоксит с поздними сульфатами, обр. 3 – катаклазированный агрегат фторапатита, обр. 4 – обедненные в результате аутовывелачивания глины оксфордского яруса из разреза рудопроявления Шанкинка, в скобках содержание в неизменных породах из разреза Каменная Тяжина [Маленкина, 2017].

преимущественно кальциевого коллоида под действием сероводорода и органических кислот. Пусковым механизмом этого события могло быть возникновение аноксических условий в придонных слоях морской воды и внутри осадка. Аноксические условия были связаны с интенсивным разложением органического вещества, исчерпанием запасов кислорода и сульфат-редукционными процессами, при активной роли сероводорода (в черных оксфордских глинах есть находки стяжений пирита), но с последующим незначительным возрастанием Eh до области устойчивости вивианита. Возрастание величины Eh, вероятно, приводило к появлению анионов кислородных кислот серы, что подтверждается находками в полостях келловейских пород гипса, сингенетичного фосфатной минерализации. Анионный состав возникшего флюида реконструировать

сложно, но его кислая природа, на наш взгляд, не вызывает сомнения и подтверждается полным уничтожением карбонатов в зонах его последующего воздействия на подстилающие породы. Допущение о кислом характере флюида позволяет предложить дальнейшую генетическую схему. При понижении pH увеличилась подвижность катионов и началось выщелачивание фосфат-аниона из органических остатков, захороненных в донном иле [Холодов, 2014]. Растворение фосфатов привело к образованию насыщенного фосфором кислого коллоидного раствора. В экспериментах формирование такого коллоида неоднократно подтверждалось [Андреев, 1987; Кармышов, 1983]. Можно предположить, что сочетание физической плотности и вязкости коллоида не позволяло ему оставаться в статичном состоянии в пределах донных отложений, так как их плотность

превысила плотность вод, насыщавших подстилающие отложения. Иловые воды, обогащенные фосфатно-кальциевым кислым коллоидом, стали проникать ниже. Гравитационный характер обмена порций жидкости (“тяжелая капля” – вниз, “легкая капля” – вверх) привел к формированию локальных ниспадающих струй в матриксе подстилающих пород. Возникновение струй подобной морфологии при гидростатической нестабильности насыщающего осадок флюида хорошо изучено математическими методами [Soltanian et al., 2016], их форма хорошо согласуется с наблюдаемыми особенностями новообразованных фосфатов (см. рис. 3). По мере фильтрации сквозь подстилающие породы, особенно через зоны, обогащенные карбонатами и минералами железа, струи кислого фосфатно-кальциевого коллоида снижали свою избыточную кислотность и обогащались катионом железа. Преобладание в зонах воздействия флюида новообразованных фосфатов трехвалентного железа указывает на то, что несмотря на присутствие недоокисленного сидерита в породах субстрата средние значения Eh соответствовали полю устойчивости Fe^{3+} . Только в самой верхней части зоны фосфатизации, непосредственно под подошвой богатых ОВ оксфордских отложений, могло происходить образование минералов Fe^{2+} (вивианит). По мере продвижения вниз, сквозь породы субстрата, коллоид изменялся как химически, так и физически. Так как для коллоидных растворов характерно изменение реологических свойств вблизи границы их химической устойчивости, вязкость фосфатно-кальциевого коллоида постепенно возрастала по мере насыщения железом и снижения кислотности за счет нейтрализации карбонатами и основаниями ($FeO(OH)$). Началась его иммобилизация, агрегация и коагуляция вокруг относительно более щелочных “центров”. Собственно говоря, это и был процесс образования нодулей дельвоксита. При созревании геля, из возникших стяжений происходило высвобождение воды. Часть коллоида, не потерявшая мобильность и реакционную способность, продолжала взаимодействовать с оксидами железа и карбонатами, что приводило к замещению гётита, сидерита и кальцита митридатитом. Зона порошковатого митридатита в каждой отдельной “струе” расположена ниже по разрезу относительно зон с нодулями дельвоксита, что также подчеркивает направление движения и эволюции коллоида. Учитывая, что митридатит является главным минералом фосфора на исследуемом проявлении, его

образование привело к существенным изменениям состава остаточного коллоидного раствора. Если при образовании аморфного феррофосфата не было ограничений по включению в него компонентов, содержащихся в коллоидной системе в малых количествах, то формирование кристаллического митридатита, не способного вместить многие из этих компонентов в свою кристаллическую структуру, привело к селективному обогащению такими компонентами остаточного флюида. Одним из таких элементов, не игравшим значительной роли в начальном составе кислого коллоида, движущегося в виде ниспадающих струй, являлся фтор. Его начальную концентрацию, вероятно, можно оценивать как весьма невысокую, близкую к среднему его содержанию в органических остатках, выступавших донорами фосфатного вещества. Однако после расходования основных компонентов флюида на формирование митридатита, остаточный раствор уже был существенно обогащен фтором. В свою очередь, избыточный фтор явился осадителем фторапатита. В этом случае кристаллизация именно фторапатита представляется вполне логичной, так как известно, что именно фторапатит является наиболее стабильным среди минералов группы апатита при пониженных значениях pH среды [Юдович и др., 2020]. Кристаллизация фторапатита происходила одновременно с последним этапом кристаллизации митридатита, осаждение которого из растворов лимитировалось доступностью ионов железа.

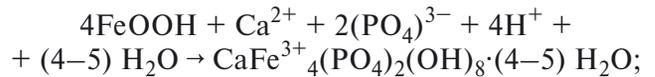
Реконструкция заключительной стадии фосфатного минералообразования может быть выполнена с учетом того обстоятельства, что фосфатизация была связана с долговременным воздействием кислого коллоидного раствора на породы до-оксфордского выполнения палеодолины. Ранее изученные разрезы каменноугольных пород около пос. Тучково, позволяют говорить о том, что размывавшаяся байосбатской палеорекой толща каменноугольных известняков была относительно обогащена аутигенным санидином [Яшунский и др., 2020]. Этот минерал, судя по известному в настоящее время размеру его зерен, должен был попадать в псаммитовую фракцию байос-батских и келловейских отложений палеодолины. И мы действительно видим его в составе песчаных пропластков среди глин келловей, но только вне зоны фосфатизации. В фосфатизированных породах санидин отсутствует, что может свидетельствовать о его селективном растворении. Кроме этого, появление в зоне фосфатизации

предельно кальциевого монтмориллонита (К, Mg, Na, Fe ниже предела обнаружения ЭДС), вполне вероятно, тоже является результатом кислотной селекции и модификации глинистых минералов. Непосредственно в струях флюида, в условиях низких pH оказались устойчивыми только те слоистые силикаты, у которых состав обменных катионов соответствовал условию текущего пересыщения флюида по этому элементу. Частичное разложение алюмосиликатов привело к тому, что после завершения формирования митридатита и фторапатита, последние порции флюида были обогащены глиноземом, высвобожденным из выщелоченных алюмосиликатных фаз. Кроме того, остаточный флюид был обогащен стронцием и РЗЭ, которые не были поглощены наиболее ранними фосфатными минералами при их кристаллизации. Ассоциация остаточных компонентов в растворе и относительно низкий pH способствовали возникновению богатого редкоземельными элементами стронций-содержащего крандаллита — одного из главных фосфатных минералов изученного рудопроявления, кристаллизовавшегося последним.

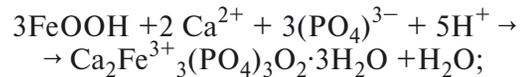
Предлагаемая схема минералообразования хорошо согласуется с известной ролью карбонатного вещества как осадителя фосфатов и соответствует современным представлениям о генезисе месторождений минералов этой группы [Холодов, 2014]. Однако в случае минералообразования на рассматриваемом рудопроявлении, не только карбонаты служили нейтрализующим кислые растворы агентом, но и гётит, выступавший в качестве основания, причем последний непосредственно участвовал в реакциях и замещался фосфатами. Это подчеркивает отличие процессов минералообразования на рудопроявлении Шанкинка от известной схемы осаждения фосфатов минералами железа, которая характерна для большинства осадочных месторождений железных руд [Rudmin, 2020]. На этих месторождениях ведущую роль играет сорбция фосфатов на гелях оксидов-гидрооксидов железа, которая реализуется преимущественно за счет поверхностно-зарядовых свойств. Такие реакции можно рассматривать как каталитические, без существенного расходования гётита и его аналогов. Принципиально иная картина характерна для рудопроявления Шанкинка, где наблюдается полное замещение фосфатами полнокристаллических агрегатов гётита.

Реакции образования железосодержащих фосфатных минералов могут быть записаны следующим образом:

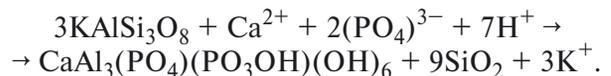
Дельвоксит:



Митридатит:



Крандаллит (без стронция):



Все реакции требуют кислой среды и фактически являются реакциями нейтрализации.

Рассматриваемая модель минералообразования предполагает селективное обеднение химическими элементами значительного объема осадков над зоной эпигенетической фосфатизации пород, подстилающих эти осадки. Геохимические условия выщелачивания катионов “иловыми водами” делали подвижными щелочноземельные элементы, некоторые халькофильные элементы и лантаноиды, включая иттрий. При этом уран и торий, которыми богаты битуминозные породы оксфорда, практически не переходили в мобильное состояние, и, как следствие, не концентрировались на pH-барьере при нейтрализации флюида. Содержание урана и тория в зоне накопления РЗЭ не превышает их концентрации в перекрывающих обедненных (подвергшихся “самовыщелачиванию”) глинах оксфордского яруса (см. табл. 2).

В отличие от урана и тория, выщелоченные из перекрывающих пород лантаноиды имобилизовались и концентрировались в зоне фосфатизации. Во всех трех проанализированных пробах из зоны фосфатизации содержание SPЗЭ превысило 500 г/т, а в пробе, отобранной из линзы массивного фторапатита, содержание только одного церия составило 2 кг/т. Для сравнения, в диагенетических фосфоритах Егорьевского месторождения (Московская обл.) STR₂O₃ составляет 330–440 г/т. При этом содержание церия — 47.8–49.5% от STR₂O₃, лантана — 17.3–21.6%, неодима — 18.5–19.2%. Для фосфоритов Вятско-Камского месторождения (Кировская обл.) эти содержания следующие: STR₂O₃—620 г/т, из которых церий — 15.1%, лантан — 16.3%, неодим — 22.6% [Холодов, Ми- неев, 1979].

В настоящее время (состояние на 2022 г.) рудопроявление доступно для изучения, что отличает его от аналогичного объекта в пределах этой же палеодолины, расположенного в частично рекультивированном ныне карьере близ с. Григорово. Неполнота разреза в карьере у с. Григорово, вероятно, обусловлена отсутствием уничтоженных там водно-ледниковой деятельностью юрских отложений, что не позволило исследователям распознать связь образования фосфатов с эволюцией пород палеодолины. В.И. Степанов и последующие исследователи рассматривали локализацию фосфатной минерализации как “приуроченную к карстовым карманам в кровле известняков”. Действительно, контуры вреза палеодолины в борту карьера можно рассматривать и как “карман” в кровле известняков. Отметим, что в карьере у с. Григорово такие “карманы” перекрыты четвертичными отложениями, что приводило не только к ошибочной интерпретации структуры, но и к неправильному пониманию возраста возникновения минеральных новообразований. В настоящей работе рассматривается часть этой же палеодолины, прослеженная в направлении древнего стока, т.е. в сторону более низкого абсолютного и относительного гипсометрического положения ее ложа. На выявленном нами участке отложения оксфордского яруса юрской системы, перекрывающие зону развития фосфатов, не тронуты ледником и имеют значительную сохранившуюся мощность. Новые наблюдения на рудопроявлении Шанкинка позволяют связывать весь комплекс сингенетичных и эпигенетических образований, присутствующих в отложениях одной и той же небольшой палеодолины, с существовавшими здесь геохимическими обстановками и палеоландшафтами до-оксфордского времени и оксфордского века. Следует отметить, что ранее ошибочные выводы о вмещающей фосфатную минерализацию структуре были сделаны не только специалистами-минералогами, которые, в силу специфики проводимых работ, не осуществляли исследований по площади, но и специалистами-съемщиками. На имеющихся геологических картах палеодолина не была нанесена явным образом, а зона связанных с ней осадочных образований представлена как отложения прибрежной фации келловей, выклинивающейся к северу от долины р. Москвы. При этом более крупные структуры, отвечающие древним палеодолинам, в Рузском районе были известны с начала XX века [Волкова, 1952]. На основании данных, изложенных в настоящем исследовании, установлена связь комплекса аутигенных

минеральных новообразований и специфического обломочного материала, выполняющего врез палеодолин, что может послужить основой для решения обратной задачи — геологического картирования и палеогеографических реконструкций.

При опробовании новообразованных фосфатных пород рудопроявления Шанкинка в них были выявлены повышенные содержания РЗЭ. Все пробы продемонстрировали сопоставимые содержания иттрия, лантана и церия с единственным известным на территории Центрального федерального округа России самостоятельным проявлением элементов этой группы — рудопроявлением Толстянка в Курской обл. [Лючкин, 2003]. Таким образом, участки палеодолин, выполненных глинистыми отложениями с включениями известняков и сидеритов как в виде крупнообломочного материала, так и конкреционных образований, перекрытых морскими битуминозными породами или черносланцевыми толщами, могут рассматриваться как геоморфологические и литолого-фациальные факторы рудного контроля, а присутствие алюминий- и железосодержащей фосфатной минерализации с повышенными содержаниями РЗЭ — как прямые поисковые признаки, что может быть использовано при прогнозно-минерагенических построениях, ориентированных на выявление редкометального оруденения.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают искреннюю благодарность В.В. Вергуну и М.И. Новикову, принимавшим активное участие в сборе полевых материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Андреев М.В., Бродский А.А., Забелешинский Ю.А. и др.* Технология фосфорных и комплексных удобрений / Под ред. С.Д. Эвенчика, А.А. Бродского. М.: Химия, 1987. 463 с.
- Атлас литолого-палеогеографических карт СССР. Масштаб: 1:7500000 / Главный редактор А.П. Виноградов // Т. III. Триасовый, юрский и меловой периоды / Ред. В.Н. Верещагин, А.Б. Ронов. М.: Министерство геологии СССР, АН СССР, Всесоюзный аэрогеологический трест Министерства геологии СССР, 1968.
- Белаковский Д.И., Никифоров А.Б.* Минералогическое собрание Виктора Ивановича Степанова (1924–1988): музейное, научное и общественное значение // Новые данные о минералах. 2014. Вып. 49. С. 113–127.

- Волкова А.Н.* Юрские континентальные отложения Подмосквья // Вестник МГУ. Сер. физ.-мат. и естеств. наук. 1952. Вып. 2. № 3. С. 83–99.
- Годовиков А.А., Дьячкова И.Б.* Феррофосфат из Подмосквья // ЗВМО. 1961. Часть 90. Вып. 6. С. 735–739.
- Кармышов В.Ф.* Химическая переработка фосфоритов. М.: Химия, 1983. 304 с.
- Колисниченко С.В., Попов В.А.* “Русская Бразилия” на Южном Урале: Минералы рек Санарки, Каменки и Кабанки / Энциклопедия уральского камня. Челябинск: Изд-во “Санарка”, 2008. 528 с.
- Лачинова Н.С., Гайнцев В.А., Васянина В.А.* Отчет о проведении геолого-экологических исследований и гидрогеологического, инженерно-геологического и геоэкологического картографирования масштаба 1:200000 на территории листов N-37-I, II и O-37-XXXII (Московская и Тверская области РФ). М.: Геоцентр-Москва, 1999.
- Лючкин В.А.* Количественная оценка прогнозных ресурсов руд редкоземельных металлов (иттриевых лантаноидов) рудопроявления “Толстянка”. Курск: Курский филиал ФГУ “ТФГИ по ЦФО”, 2003. 3 с.
- Маленкина С.Ю.* Состав и строение верхнеюрских черных сланцев Московского региона в свете новых данных // Изв. вузов. Геология и разведка. 2016. № 6. С. 75–79.
- Маслова М.Д., Белопухов С.Л., Тимохина Е.С., Шнее Т.В., Нефедьева Е.Э., Шайхиев И.Г.* Термохимические характеристики глинистых минералов и слюд // Вестник Казанского технологического университета. 2014. № 21. С. 121–127.
- Методика количественного химического анализа. Рентгеноспектральное флуоресцентное определение фтора, натрия, магния, алюминия, кремния, фосфора, калия, кальция, скандия, ванадия, хрома, марганца, железа, кобальта, никеля, стронция, циркония, ниобия в горных породах, рудах и продуктах их переработки. Методика № 439-РС. М.: МПР РФ, Федеральный научно-методический центр лабораторных исследований и сертификации минерального сырья ВИМС, 2010. 26 с.
- Николаевский Ф.А.* Материалы к минералогии окрестностей Москвы // Известия Императорской Академии Наук. 1912. Серия VI. Т. 6. Вып. 3. С. 291–300.
- Олферьев А.Г.* Стратиграфические подразделения юрских отложений Подмосквья // Бюлл. МОИП. Отд. геол. 2012. Т. 87. Вып. 4. С. 32–55.
- Попов В.А., Спиринов А.Н.* Вавеллит, бирюза и крандаллит в черных сланцах близ с. Зауралово на Южном Урале // Уральский минералогический сборник. 1993. Ч. 2. С. 78–81.
- Сазонова И.Г., Сазонов Н.Т.* Палеогеография Русской платформы в юрское и раннемеловое время. Л.: Недра, 1967. 324 с.
- Федченко О.Д.* Балтская гидронимия центральной России // Теоретическая и прикладная лингвистика. 2020. Т. 6. № 4. С. 104–127.
- Холодов В.Н., Минеев Д.А.* Редкие элементы в фосфоритах // Вещественный состав фосфоритов / Ред. Ю.Н. Занин. Новосибирск: Наука, 1979. С. 46–65.
- Холодов В.Н.* Геохимические проблемы поведения фосфора – основа биогенной гипотезы фосфоритообразования // Литология и полез. ископаемые. 2014. № 3. С. 235–257.
- Шамрай И.А., Сорочинская В.И.* Минералогия и условия формирования керченских железных руд // Докл. АН СССР. 1958. Т. 120. № 4. С. 875–878.
- Юдович Я.Э., Кетрис М.П., Рыбина Н.В.* Геохимия фосфора. Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2020. 512 с.
- Юрк Ю.Ю., Шнюков Е.Ф., Лебедев Ю.С., Кириченко О.Н.* Минералогия железорудной формации Керченского бассейна. Симферополь: Крымиздат, 1960. 450 с.
- Яхонтова Л.К., Андреева Н.Я., Ципурский С.И., Науменко П.И.* Новые данные по минералогии и условиям формирования Керченских железных руд // Минералогический журнал. 1985. Т. 7. № 2. С. 29–42.
- Яшунский Ю.В., Новикова С.А., Голубев В.К., Новиков И.А., Киселев А.А., Гришин С.В.* Аутигенный санидин как минеральный индикатор гравитационно-рассольного катагенеза в отложениях карбона южного крыла Московской синеклизы // Литология и полез. ископаемые. 2020. № 3. С. 227–242.
- Blondieau M., Puccio S., Hatert F., Bruni Y., Filippo S.* Mineralogie de la commune de Vise (Argenteau, Richelle et Vise), Province de Liege, Belgique // Ferrantia. 2019. V. 81. 82 p.
- Fedorov P. P., Novikov I. A., Voronov V. V., Bad'yanova L. V., Kuznetsov S. V., Chernova E. V.* Transformation of siderite in the zone of hypergenesis // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. 2022. V. 13(5). P. 539–545. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2022-13-5-539-545>
- Frost R.L., Palmer S.J.* A Raman and infrared spectroscopic study of the mineral delvauxite $\text{CaFe}^{3+}_4(\text{PO}_4, \text{SO}_4)_2(\text{OH})_8 \cdot 4-6\text{H}_2\text{O}$ – a “colloidal” mineral // Spect-rochimica Acta. Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2011. V. 78. № 4. P. 1250–1254.
- Harrowfield I.R., Segnit E.R., Watts J.A.* Aldermanite, a new magnesium aluminium phosphate // Mineralogical Magazine. 1981. V. 44. № 333. P. 59–62.
- Rudmin M., Reva I., Sokol E., Abdullayev E., Ruban A., Kudryavtsev A., Tolkachev O., Mazurov A.* Minerals of rare earth elements in high-phosphorus ooidal ironstones of the Western Siberia and Turgai Depression // Minerals. 2020. V. 10. № 1. P. 11.
- Sahagian D., Pinous O., Olfieriev A., Zakharov V.* Eustatic curve for the Middle Jurassic-Cretaceous based on Russian platform and Siberian stratigraphy: zonal resolution // AAPG Bull. 1996 V. 80. P. 1433–1458.
- Soltanian M.R., Amooie M.A., Dai Z., Cole D., Moortgat J.* Critical Dynamics of Gravitational-Convective Mixing in Geological Carbon Sequestration // Scientific Reports. 2016. V. 6. № 35921. P. 13.

(Fe-Ca-Al)-PHOSPHATE MINERALIZATION ENRICHED WITH RARE EARTH ELEMENTS IN THE SEDIMENTS OF THE MIDDLE JURASSIC PALEOVALLEY (SHANKINKA OCCURRENCE, MOSCOW REGION, CENTRAL PART OF THE RUSSIAN PLATE)

**I. A. Novikov¹ *, A. A. Razumovskiy², Yu. V. Yashunskiy², A. A. Alexandrov¹,
E. A. Molkova¹, P. P. Fedorov¹**

¹*Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences,
Vavilova str., 38, Moscow, 119991 Russia*

²*Geological Institute of the Russian Academy of Sciences,
Pyzhevsky lane, 7, bld. 1, Moscow, 119017 Russia*

**e-mail: ivan.a.novikov@gmail.com*

A new occurrence of phosphate mineralization – named Shankinka – has been explored in the mouth of the Fed'kovskaya river in the Ruza District of the Moscow region, of which, the most common mineral phases include delvauxite, mitridatite, fluorapatite and crandallite. It has been established that all the Fe-Ca-Al phosphates occurrences in the region are associated with the Bajocian-Bathonian paleovalleys embedded in the Carboniferous rocks and partially filled with Callovian sediments. The structural features of the phosphatization zone as well as its enrichment with Co, Ni, Zn, Cu, and REE indicate a possible link between the Oxfordian organic-rich sediment and phosphate mineralization. It can be assumed that epigenetic phosphate mineralization was a result of the seepage of phosphorus-rich pore waters released from the Oxfordian organic-rich sediment into the underlying Callovian permeable rocks rich in iron minerals.

Keywords: delvauxite, crandallite, mitrandite, fluorapatite, Fe-phosphates, Bajocian-Bathonian paleovalley, Oxfordian, Podmoskov'e Formation, Moscow region.