



ФОСФОРИТЫ И ГЛАУКОНИТ: ПРИЧИНА ПАРАГЕНЕЗИСА

Я. Э. Юдович, М. П. Кетрис, Н. В. Рыбина

Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар,
eyuya@yandex.ru

На основе анализа обширной литературы по фосфоритам устанавливается, что постоянная ассоциация «фосфориты — глауконит» является настоящим парагенезисом. Причина этого парагенезиса — общность фациально-диагенетических обстановок образования Са-фосфата и глауконита и решающая роль железа в их формировании. Частая смена топографических, динамических и гидрохимических фаций седиментации в форме «циклов Батурина», поступление в шельфовый бассейн вынесенных из кор выветривания гидроксидов железа (как коллектора фосфора) обусловили как формирование диагенетического глауконита, так и диагенетическую садку Са-фосфата.

Ключевые слова: фосфориты, глауконит, геохимия фосфора, геохимия железа.

PHOSPHORITES AND GLAUCONITE: CAUSE OF PARAGENESIS

Ya. E. Yudovich, M. P. Ketris, N. V. Rybina

Institute of Geology, Komi Science Center, Ural Branch of RAS, Syktyvkar,
eyuya@yandex.ru

Based on the analysis of the vast literature on phosphorites, it is determined that a permanent association «phosphorite — glauconite» is a real paragenesis. The reason for this paragenesis is the common facial and diagenetic conditions of Ca-phosphate and glauconite formation and the decisive role of iron in their formation. Frequent change of topographical, dynamical and hydrochemical facies sedimentation in the form of «Baturin's cycles», the support of iron hydroxides (as collector of phosphorus) from the weathering crusts to chelf basin are the cause for diagenetic glauconite and Ca-phosphat formation.

Keywords: phosphorites, glauconite, geochemistry of phosphorus, geochemistry of iron.

В 1955 г. академик Н. С. Шатский опубликовал свой знаменитый доклад по фосфоритам, сделанный в ноябре 1952 г. на совещании по осадочным породам и скромно названный им (как и всеми последователями) «статьей», хотя это самая настоящая монография объемом 93 страницы с оглавлением и огромной литературой. В этой статье он выделил три группы платформенных фосфоритовых формаций: вулканогенно-кремнистую, терригенно-карбонатную и глауконитовую. В каждой группе указаны латеральные и вертикальные ряды; ряд *глауконитовых формаций* включал: терригенно-глауконитовую, карбонатно-глауконитовую и опоково-глауконитовую. Самой продуктивной была первая, содержащая промышленные залежи так называемых *желваковых фосфоритов*.

Заметим, что желваковые (то есть конкреционные) фосфориты как промышленный тип разрабатывались только в России. Уместно вспомнить, что в 1870 г. В. А. Энгельгардта — чересчур либерального петербургского профессора химии — арестовали и бросили в Петропавловскую крепость, а в 1871 г. сослали в его имение Батищево Смоленской губернии, где он и прожил 22 года до самой смерти. Именно тогда он стал известен всей интеллигентной России благодаря публикации в «Отечественных записках» знаменитых «Из деревни. 12 писем. 1872—1887». Между тем (и это оказалось упущено в истории нашей геологии, даже в замечательной книге [2]) именно В. А. Энгельгардт в 1866—1868 гг. обследовал залежи фосфоритов в Смоленской, Курской, Воронежской и Тамбовской губерниях, а собранные образцы проанализировал в своей химической лаборатории Земледельческого института [10].

Самой примечательной особенностью желваковых фосфоритов, приуроченных на Русской плат-

форме к пограничной зоне между отложениями верхней юры и нижнего мела, является их устойчивая ассоциация с глауконитом. Об этом писали абсолютно все гранды отечественной фосфоритной геологии: Б. М. Гиммельфарб, Н. А. Красильникова, А. И. Смирнов, А. М. Тушина, Н. Г. Фридман, Г. Н. Шубаков, А. В. Казаков, Ю. А. Киперман, Б. Г. Гуревич, а позже и многие другие, например И. И. Бок, В. З. Блисковский, А. В. Ильин.

Разумеется, ассоциация фосфоритов и глауконита была давно замечена и в зарубежной геологии. В частности, Н. С. Шатский [9, с. 57] цитирует работу Хаддинга (A. Hadding) 1932 г. Спустя полвека, 20 февраля 1980 г., Геологическое общество Лондона посвятило ей специальное заседание. Материалы этого заседания были опубликованы в 17 статьях отдельного выпуска журнала¹. Один из организаторов, проф. А. Нотолт (A. G. G. Notholt) во вступительной статье отметил, что меловые и третичные глауконитовые «зеленые пески» использовались в ряде стран как комплексное калий-фосфорное удобрение еще во второй половине XIX века.

Не менее устойчива ассоциация фосфатонности с гидроксидами железа, свойственная не только желваковым, но и ряду других фосфоритов. Самым очевидным примером такой ассоциации является зараженность фосфором оолитовых железных руд, например керченских.

Однако, если ассоциация фосфора с гидроксидами железа легко понятна и объясняется надежно доказанной сорбцией фосфата на Fe(OH)₃, то ассоциация «фосфат — глауконит», будучи широко известной, так и не получила ясного генетического истолкования. В работах наших «фосфоритчиков» вопрос

¹ J. geol. Soc. London, 1980, vol. 137, part 6.

о генезисе такой ассоциации даже не ставился; все ее отмечали, но никто не пытался предложить конкретный механизм возникновения такой ассоциации¹. Единственное, что было геологам вполне очевидно, — условия образования как глауконита, так и фосфатов должны быть очень близкими. Например, Н. С. Шатский писал [9, с. 60]: «Приведенные данные <...> указывают, вероятно, на очень близкие условия образования фосфоритов и глауконита в осадках, входящих в фосфоритоносные глауконитовые формации».

Прежде чем попытаться определить конкретную причину парагенезиса фосфоритов и глауконита, кратко рассмотрим известные данные о членах наблюдаемой природной ассоциации: фосфоритах, глауконите, фосфатсодержащих гидроксидах железа. Заметим, что литература по этим темам так обширна, что практически необозрима. Поэтому мы воспользуемся здесь одной из удачных сводок (премированной в 2010 г. Российским минералогическим обществом) — монографией «Минеральные индикаторы литогенеза» [11]. Это позволит по большей части опустить ссылки на оригинальные работы — заинтересованный читатель может найти их на указанных страницах данной книги.

Глауконит. Наибольший вклад в познание природы этого минерала в отечественной минералогии внесен А. Г. Коссовской и В. А. Дрицем, И. В. Николаевой, Т. А. Ивановской. Согласно представлениям крупнейшего специалиста по глауконитам И. В. Николаевой, глаукониты — это диоктаэдрические слюды однослойной полиморфной модификации 1M—1Md, с составом тетраэдров, близким к $[\text{Si}_{3,6}\text{Al}_{0,4}\text{O}_{10}]_{4,0}$, и сложным составом октаэдров, в который могут входить три главных элемента — Al, Fe и Mg. Соответственно, различают и три главные разновидности глауконитов: глиноземистую, железистую (собственно глаукониты) и магнезиальную. Октаэдрический заряд у глауконитов выше, чем тетраэдрический, что отличает их от прочих слюдяных минералов. В межслоевых промежутках глауконитов может присутствовать не только K^+ , но и Na^+ и Ca^{2+} [11, с. 306]. Поскольку глаукониты — минералы высококремнистые, содержащие от 3.5 до 3.8 ф. е. Si, это ведет к дефициту K по сравнению с настоящей слюдой. Как и у Al-гидрослоев, этот дефицит K сопровождается большей гидратацией. По-видимому, прекурсором большинства глауконитов были железистые смектиты типа нонтронита — не только в современных осадках, но и в таких древних осадочных толщах, как вендские [11, с. 306]. Примесь в глауконите разбухающей фазы фиксируется практически всегда, а на ранних стадиях глауконитообразования вполне возможно присутствие более чем одной смешанослойной фазы [11, с. 306].

Очень часто фиксируется совместное присутствие нескольких морфотипов глауконитов разной степени «зрелости», т. е. содержания K. По этой причине А. В. Жабин сомневался в реальности смешанослойной природы глауконитов, допуская присутствие в них самостоятельных слюдяной и смектитовой

фаз, причем первая образуется даже раньше (!) второй [5, с. 62]. Однако М. Е. Каплан и И. В. Николаева [6, с. 73] подчеркнули, что «смешанослойные образования тесно ассоциируются со смесью тех минералов, которые составляют фазы (слои) <...>. Тесная ассоциация однотипных минералов, представляющая собой в одних случаях смеси, а в других — смешанослойные образования, позволяет рассматривать те и другие как разные состояния такой ассоциации, а не как самостоятельные минералы. Смешанослойные образования, как и смеси аутигенных минералов, фиксируют зону метастабильного состояния двух (или более) сосуществующих минералов, которая соответствует, как правило, фацальной зоне перехода: от среды, благоприятной для образования одного минерала, к среде, благоприятной для образования другого <...>» [6, с. 73].

Эти и многие другие данные склоняли нас к мысли, что смешанослойная (смектит/слюдяная) природа глауконита не есть некое промежуточное состояние на пути к «настоящей» глауконитовой слюде поли типа 1M, а фундаментальная черта всех глауконитов как минерального вида [11]. Однако приходится признать, что существуют глаукониты и без разбухающей фазы — как, например, в описанном А. Р. Гептнером и Т. А. Ивановской нижнемеловом песчанике о-ва Уайт [3]. Минерал дает только слюдяной рефлекс 10 Å и, следовательно, не содержит разбухающих пакетов. Поэтому можно допустить существование в природе двух генотипов глауконита: преобладающего апосмектитового (трансформационного) и более редкого — синтетического, образующегося непосредственно из железозалюмокремниевого коллоида.

Как сам глауконит, так и особенности его состава могут служить индикаторами литогенеза: климата эпохи седиментации [11, с. 181, 183], петрофонда [11, с. 81, 97], топо- и динамофаций [11, с. 207—211, 222, 232, 233], гидрофаций [11, с. 248, 275], диагенеза [11, с. 305—307, 314, 315], катагенеза [11, с. 401, 402, 411, 413] и гипергенеза [11, с. 472]. Из перечисленного для нашей темы особенно важно формирование глауконита в закономерном ряду шельфовых фаций. Автохтонные глаукониты формировались в определенных местах фацеального профиля — в самых низах трансгрессивной последовательности осадков, т. е. в наиболее глубоководной части шельфового фацеального профиля. Например, на восточной окраине Западно-Сибирского мел-палеогенового морского бассейна устанавливается четкая фацеальная зональность аутигенного минералообразования по мере удаления от берега [11, с. 209, 210]:

оолиты гётит-гидрогётитовые и гидрогётит-шамозитовые ⇒ **ооиды глауконит-шамозитовые и ожелезненного глауконита** ⇒ **глауконит** ⇒ **глауконит + монтмориллонит.**

При этом «гидроокисно-железистые оолиты и железистые шамозиты и глауконит фиксируют фацеальную зону максимального накопления железа, замещающуюся как в сторону континента, так и в глубь моря силикатами алюминия: каолинита и монтмориллонита соответственно» [11, с. 210]. Столь же важно отмеченное Е. М. Емельяновым формирование глауконита в современных осадках там, где слой кислородного минимума в толще воды пересекается с дном. «Так как глауконит образуется в верхнем активном слое осадков

¹ При этом полностью забытыми «фосфоритчиками» оказались важные генетические соображения А. Е. Ферсмана, высказанные им еще в 1939 г. в четвертом томе «Геохимии» [8, с. 109].



диагенетически, то основным источником железа является его растворенная форма (Fe^{2+}), которая в повышенных концентрациях находится в поровых водах восстановленных осадков» [11, с. 275].

Фосфат. Большинство фосфатов в промышленных фосфоритах (в том числе и желваковых) представлено франколитом — фтор-карбонат-апатитом с общей формулой $(Ca, Mg, Na, REE)_{10} [PO_4, SO_4, CO_3]_6 (F, OH)_{2-3}$. В. З. Блисковский указывает на присутствие во франколите помимо гидроксила еще и молекулярной воды [2, с. 13]: «замещение $[CO_3]^{2-} — [PO_4]^{3-}$ приводит к соответствующему дефициту ионов Ca^{2+} в структуре франколита и увеличению содержания молекулярной воды, избыточной против $F + OH = 2$, по общей формуле $Ca_{10-n/2} [PO_4]_{6-n} (CO_3)_n (F, OH)_2 H_2O$ ».

Характер изоморфных замещений в катионной и анионной частях франколитов, а также изотопный состав углерода и серы могут быть хорошими индикаторами литогенеза. Франколиты (и другие осадочные фосфаты) могут быть индикаторами: процессов выветривания [11, с. 23, 24, 32, 37], петрофонда терригенного [11, с. 74, 75, 85, 86, 93], вулканогенного [11, с. 110, 124, 125], гидротермального [10, с. 134, 141, 151], климата эпохи седиментации [11, с. 190, 191, 201], топо- и динамофаций седиментации [11, с. 216, 223, 224, 232—234, 238, 239, 240], солености, Eh и pH водной среды седиментации [11, с. 230, 277, 278, 281—283, 285—287], диагенеза раннего [11, с. 296, 316, 317, 330—332] и позднего [11, с. 347, 348, 357], катагенеза [11, с. 440—442, 446] и, наконец, гипергенеза [11, с. 472—474, 487]. Из перечисленного для нашей темы особенно важно формирование фосфатов в связи с периодическими перерывами, с чередованием быстрой и сильно замедленной седиментации. Например, в так называемой Гельветской формации Австрии, располагавшейся на северной окраине Тетиса и охватывавшей стратиграфический интервал от апта до нижнего сеномана, описаны повторяющиеся в разрезе маломощные фосфатные прослои (обычно < 50 см) в толще глауконитовых песков, мергелей и пелагических микритовых известняков. Скорость седиментации таких прослоев была очень мала: 2—20 см/млн лет, т. е. эти прослои являются «конденсированными». Австрийский литолог К. Фёллми нарисовал убедительный сценарий образования таких прослоев, назвав циклические последовательности слоев в разрезе «циклами Батурина» [11, с. 233, 234].

В эксперименте была показана невозможность гомогенного осаждения фосфата из морской воды вследствие сильных кинетических ограничений, вызванных присутствием Mg^{2-} , сильно разрыхляющего структуру фосфата и тем повышающим его растворимость. Такие ограничения отсутствуют для низкомагниевого поровых растворов осадков высокопродуктивных зон океана [4]. А. Лонгинелли пришел к выводу, что осадочные Са-фосфаты образовались путем замещения группы $[CO_3]^{2-}$ былых карбонатных осадков на растворенный в морской воде фосфат $[PO_4]^{3-}$ [16]. При этом франколиты из прибрежных отложений, образованные за счет фосфатизации известняка, и франколиты, образовавшиеся в отношении глубокоководной анаэробной фации при диагенезе обильного ОВ [1], значимо различаются по изотопным характеристикам кислорода и углерода структурной группы

CO_3 [13]: аноксические (диагенетические) фосфаты отличаются от аэробных метасоматических (таковой, по-видимому, является подавляющая масса всех фосфоритов) более тяжелым изотопным составом углерода и кислорода карбонатной группы:

Генотипы фосфоритов	δ	δ
Прибрежные, апокарбонатные	от -16 до +1	от -5 до -15
Отдаленные, образовавшиеся в углеродистых илах	от -1 до +3	от -4 до 0

Парагенез глауконита и фосфатов. Помимо давно известной фосфатности многих глауконитовых пород, позволяющей использовать их как комплексные калийно-фосфорные удобрения, тонкие микроскопические наблюдения А. И. Смирнова на желваковых фосфоритных месторождениях убедительно показывают, что ассоциация глауконита и фосфата — это самый настоящий парагенезис [7, с. 51—53]. Ему удалось выявить теснейшие связи аутигенного диагенетического глауконита и фосфата(?) — как частое чередование того и другого в концентрических слоях глауконитовых зерен-микроконкреций, так и пигментирование глауконита рассеянным в нем «пигментным фосфатом». В итоге он заключил: «По-видимому, как фосфат, так и глауконит выделялись в несколько стадий, а последние стадии образования глауконита могли происходить позже начала фосфоритообразования».

Добавим, что на фосфатность глауконитов было гораздо раньше указано Н. С. Шатским [9, с. 59, 60]: «Необходимо отметить, что весьма тесный парагенезис фосфоритов и глауконита, возможно, выражается также в постоянном присутствии фосфорного ангидрида в химическом составе минерала глауконита».

Парагенез глауконита и гидроксидов железа. Помимо общеизвестных фактов фосфатности железных руд и закономерного соседства гематита и фосфатного глауконита на шельфовом фациальном профиле, прямые микроскопические наблюдения А. И. Смирнова над железистыми оолитами также показывают, что такая ассоциация — парагенетическая: «В центре каждого оолита всегда имеется ядро, сложенное зерном микроагрегатного глауконита, часто обохренного, вплоть до полного замещения его агрегатом из гидроокислов железа и опала. Оболочка оолита концентрически-слоистая толщиной от 1/3 до 2/3 его радиуса. Состоит она из концентров гидроокислов железа, в различной степени обогащенных опалом и фосфатом» [7, с. 53].

Эксперименты Г. Хардера [15] по низкотемпературному синтезу железистых слоистых силикатов показали, что железистый смектит (наиболее вероятный прекурсор глауконита) образуется путем сорбции растворенного кремнезема на алюможелезистом геле. Следовательно, сорбция на гидроксиде железа и кремнезема (с формированием глауконита) и фосфора (с образованием, скорее всего, не Са-, а Fe-фосфата) может происходить одновременно! Это полностью объясняет наблюдения А. И. Смирнова. Очевидно,



если преимущественно сорбировался кремнезем, то получался фосфатсодержащий глауконит; а если преимущественно сорбировался фосфат, то получался фосфорит с той или иной примесью дисперсного глауконита.

Приведенные сведения позволяют нарисовать сценарий, объясняющий парагенез фосфатов и глауконита. Исходным условием такого парагенеза была неустойчивость, периодическая смена обстановок седиментации и диагенеза, на что проницательно указал А. Е. Ферсман еще в 1939 г. Поистине, *новое — это хорошо забытое старое*. Современная детализация этих представлений может быть показана на схеме:

Окислительная седиментация		Восстановительный диагенез
Источник фосфата — наддонная вода; высокое содержание в ней Mg^{2+} препятствует осаждению Са-фосфата, поэтому образованный в диагенезе фосфат растворяется. Микроконкреционный ранний глауконит «созревает» — обогащается К, поглощая его из наддонной воды. Формируются гидроксиды Fe, захватывающие растворенный фосфат из наддонной воды по схеме «железофосфатного конвейера» П. Фрелиха и др., 1988 [14] или Т. Алгео и Е. Ингалла, 2007 г. [12, р. 131].	↔	Источник фосфата — поровые воды, куда он поступает при растворении фосфатсодержащих гидроксидов Fe. Образуется ранний относительно бедный К микроконкреционный глауконит с высокой долей смектитовых пакетов и с Fe^{2+} в октаэдрических слоях структуры. Этот ранний глауконит поглощает из поровых вод Mg^{2+} , поэтому становится возможным формирование Са-фосфата.

Итак, как и считали все геологи, изучавшие фосфориты, причина парагенеза «фосфаты — глауконит» — это общность обстановок формирования глауконита и фосфатов. Глауконит образуется в условиях частого периодического чередования топографических и гидрохимических фаций, для которых характерны «циклы Батурина», когда периодически колеблется динамика и, соответственно, величина Eh наддонных вод. Положение глауконитов на фациальном профиле шельфа на определенном расстоянии от берега и закономерная связь их с гётит-оолитовыми и бертьериновыми («шамозитовыми») фациями ясно указывают на коры выветривания (КВ) — наиболее вероятный источник железа. Вынесенное из КВ железо, скорее всего в форме хлопьев ферригидрита [11, с. 30], обеспечивало диагенетическое формирование глауконита, причем ферригидрит сорбировал растворенный биогенный фосфор, что обеспечивало последующее образование фосфатов.

Таким образом, непосредственной причиной парагенеза платформенных желваковых фосфоритов с глауконитом является тесная геохимическая связь фосфора с железом.

Работа проводилась в рамках Госпрограммы Института геологии № АААА-Ф17-117121270034-3.

Литература

1. Батурин Г. Н. Фосфориты на дне океанов. М.: Наука, 1978. 232 с.
2. Блисковский В. З., Минеев Д. А. Камни плодородия. М.: Недра, 1986. 213 с.
3. Гептнер А. Р., Ивановская Т. А. Глауконит из морских нижнемеловых терригенных отложений Англии (концепция биогомогенного генезиса) // Литология и полезные ископаемые. 2000. № 5. С. 487—499.
4. Голубев С. В., Савенко В. С. Кинетика гомогенного осаждения фосфата кальция из морской воды // Вестник МГУ. Сер. 4. 1999. № 1. С. 34—38.
5. Жабин А. В. Минеральный состав глауконитовых сферолитов в верхнемеловых и палеогеновых отложениях Воронежской антеклизы // Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Геология. 2000. № 5. С. 58—63.
6. Каплан М. Е., Николаева И. В. Минеральный состав и генезис силикатных микроконкреций мезозойских отложений севера Восточной Сибири (парагенез глауконит — шамозит — смектит) // Кристаллохимия и парагенезы минералов осадочных пород: Сб. науч. тр. Новосибирск: Ин-т геологии и геофизики СО АН СССР, 1975. С. 38—76.
7. Смирнов А. И. Вещественный состав и условия формирования основных типов фосфоритов. М.: Недра, 1972. 196 с. (Тр. ГИГХС. Вып. 14).
8. Ферсман А. Е. Фосфор (P-15) // Избранные труды. Том V: Геохимия. М.: АН СССР, 1959. Т. 4. С. 100—112.
9. Шатский Н. С. Фосфоритоносные формации и классификация фосфоритовых залежей // Совещание по осадочным породам. Выпуск второй. Доклады. М.: АН СССР, 1955. С. 7—100.
10. Юдович Я. Э. Забытая страница истории русских фосфоритов // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН. 2009. № 9 (177). С. 19.
11. Юдович Я. Э., Кетрус М. П. Минеральные индикаторы литогенеза. Сыктывкар: Геопринт, 2008. 564 с.
12. Algeo T. J., Ingall E. Sedimentary C_{org} :P ratios, paleocean ventilation, and Phanerozoic atmospheric pO_2 // Palaeogeogr., Palaeoclimatol., Palaeoecol. 2007. Vol. 256/ № 3—4. P. 130—155.
13. Benmore R. A., Coleman M. L., McArthur J. N. Origin of sedimentary francolite from its sulfur and carbon isotope composition // Nature. 1983. Vol. 302. № 5908. P. 516—518.
14. Froelich P. N., Arthur M. A., Burnett W. C. et al. Early diagenesis of organic matter in Peru continental margin sediments: phosphate precipitation // Marine Geol. 1988. Vol. 80. № 3/4. P. 309—343.
15. Harder H. Synthesis of iron layer silicate minerals under natural conditions // Clay and Clay Minerals, 1978. V. 96. # 1. P. 65—72.
16. Longinelli A. Geochimica degli isotopi in sedimenti fosfatici e carbonatici // Rend. Soc. ital. miner. e petrol. 1981. Vol. 37. № 1. P. 35—43.

References

1. Baturin G. N. Fosfority na dne okeanov (Phosphorites on ocean bottom). Moscow: Nauka, 1978, 232 pp.
2. Bliskovskii V. Z., Mineev D. A. Kamni plodorodiya (Stones of fertility). Moscow: Nedra, 1986, 213 pp.
3. Geptner A. R., Ivanovskaya T. A. Glaukonit iz morskikh nizhnemelovykh terrigennykh otlozhenii Anglii (kontseptsiya biogomogenogo genezisa) (Glauconite from marine Lower Cretaceous terrigenous deposits of England (concept of bio-



hemogenous genesis)). *Litol. i polez. iskopaemye*, 2000, No. 5, pp. 487—499.

4. Golubev S. V., Savenko V. S. *Kinetika gomogenogo osazhdeniya fosfata kal'tsiya iz morskoi vody* (Kinetics of homogenous deposition of calcium phosphate). *Vestnik MSU. Ser. 4*, 1999, No. 1, pp. 34—38.

5. Zhabin A. V. *Mineralnyi sostav glaukonitovykh sferolitov v verhnemelovykh i paleogenovykh otlozheniyah Voronezhskoi anteklizy* (Mineral compositions of glauconite spherolites in Upper Cretaceous and Paleogenic deposits of Voronezh antecline). *Vestn. Voronezh. gos. un-ta. Geologiya*, 2000, No. 5, pp. 58—63.

6. Kaplan M. E., Nikolaeva I. V. *Mineralnyi sostav i genezis silikatnykh mikrokonkretsiy mezozoiskikh otlozhenii Severa Vostochnoi Sibiri (paragenez glaukonit-shamozit-smektit)* (Mineral composition and genesis of silicate microconcretions of Mesozoic deposits of the North of Eastern Siberia (paragenesis glauconite-shamozite-smectite)). *Kristallohimiya i paragenezy mineralov osadochnykh porod* (Crystal chemistry and paragenesis of minerals of sedimentary rocks). Novosibirsk: Institute of geology and geochemistry AS USSR, 1975, pp. 38—76.

7. Smirnov A. I. *Veschestvennyi sostav i usloviya formirovaniya osnovnykh tipov fosforitov* (Material composition and conditions of formation of main types of phosphorites). Moscow: Nedra, 1972, 196 pp.

8. Fersman A. E. *Fosfor (R-15)* (Phosphorus (R-15)). *Geokhimiya* (Geochemistry). V. 4, Moscow: AS USSR, 1959, pp. 100—112.

9. Shatskii N. S. *Fosforitnosnye formatsii i klassifikatsiya fosforitovykh zalezhei* (Phosphorite formations and classification of phosphorite deposits). Meeting on sedimentary rocks. Reports. Moscow: AS USSR, 1955, pp. 7—100.

10. Yudovich Ya. E. *Zabytaya stranitsa istorii russkikh fosforitov* (Forgotten page of history of Russian phosphorites). *Vestnik of Institute of geology Komi SC UB RAS*, 2009, No. 9 (177), pp. 19.

11. Yudovich Ya. E., Ketris M. P. *Mineralnye indikatory litogeneza* (Mineral indicators of lithogenesis). Syktyvkar: Geoprint, 2008, 564 pp.

12. Algeo T. J., Ingall E. Sedimentary Corg:P ratios, paleocean ventilation, and Phanerozoic atmospheric pO₂. *Palaeogeogr., Palaeoclimatol., Palaeoecol.*, 2007, V. 256, No. 3—4, pp. 130—155.

13. Benmore R. A., Coleman M. L., McArthur J. N. Origin of sedimentary francolite from its sulfur and carbon isotope composition. *Nature*, 1983, V. 302, No. 5908, pp. 516—518.

14. Froelich P. N., Arthur M. A., Burnett W. C. et al. Early diagenesis of organic matter in Peru continental margin sediments: phosphate precipitation. *Marine Geol.*, 1988, V. 80, No. 3/4, R. 309—343.

15. Harder N. Synthesis of iron layer silicate minerals under natural conditions. *Clay and Clay Minerals*, 1978, V. 96, # 1, pp. 65—72.

16. Longinelli A. *Geochimica degli isotopi in sedimenti fosfatici e carbonatici*. *Rend. Soc. ital. miner. e petrol.*, 1981, V. 37, No. 1, pp. 35—43.