

## Вещественный состав и минералогия фосфоритов месторождения Аль Шаркия (Сирия)

Макеев А.Б., Карташов П.М.

ИГЕМ РАН, Москва, abmakeev@igem.ru

**Аннотация.** Изучены морфологические особенности и химический состав фосфоритов месторождения Аль Шаркия. Установлено конкреционное сложение руд из эллиптических конкреций F-апатита, сцементированных нерудными минералами. Вещественный и минеральный состав фосфоритов месторождения Аль Шаркия, а также отсутствие биоты позволили установить хемогенно-осадочный генезис месторождения. Тонкий пленочный кварц-доломит-кальцит-монтмориллонитовый цемент между F-апатитовыми конкрециями не позволит улучшить показатели концентрирования фосфоритов, так как никакими механическими или химическими методами невозможно удалить этот цемент, чтобы повысить выход апатита в концентрат. Отсутствие вредных примесей: тяжелых металлов и низкое содержание хлора дают основание высоко оценить качество фосфоритов месторождения Аль Шаркия, что позволяет применять концентраты как высококачественные фосфорные удобрения и как сырьё для производства фосфорной кислоты.

**Ключевые слова:** Сирия, Аль Шаркия, фосфориты, конкреции F-апатита, кварц-кальцит-доломит-монтмориллонитовый цемент.

## Material composition and mineralogy of phosphorites of the Al Sharqiya deposit (Syria)

Makeyev A.B., Kartashov P.M.

IGEM RAS, Moscow, abmakeev@igem.ru

**Abstract.** Morphological features and chemical composition of phosphorites of the Al Sharqiya deposit have been studied. The nodular composition of ores from elliptical nodules of F-apatite cemented with non-metallic minerals has been established. The material and mineral composition of the phosphorites of the Al Sharqiya deposit, as well as the absence of biota, made it possible to establish the chemogenic-sedimentary genesis of the deposit. Thin film quartz-dolomite-calcite-montmorillonite cement between F-apatite nodules will not improve the concentration of phosphorites, since it is impossible to remove this cement by any mechanical or chemical methods to increase the yield of apatite in the concentrate. No harmful impurities of heavy metals and a low chlorine content give reason to highly value the quality of the phosphorites of the Al Sharqiya deposit, which allows the concentrates to be used as high-quality phosphoric fertilizers and as raw materials for the production of phosphoric acid.

**Keywords:** Syria, Al Shakra, phosphorites, nodules of F-apatite, quartz-calcite-dolomite-montmorillonite cement.

### Введение

Месторождение Аль Шаркия расположено в провинции Холмс, вблизи города Пальмира (рис. 1), Сирийская Арабская Республика (Мирошниченко и др., 1962; Сальман, 2007; Razvaliyayev, 1966; Souliidi-Kondratyev, 1966). В разрабатываемом уже более 50 лет месторождении морских осадочных фосфоритов мелового возраста большая часть запасов уже отработана. На флангах месторождения расположены несколько слабо изученных проявлений с маломощными фосфоритовыми пластами примерно того же геологического строения и состава руд с прогнозными ресурсами 105 млн. тонн руды, на которых компания ООО «СТГ ЛОГИСТИК» проводит поисково-оценочные работы. Содержание  $P_2O_5$  в концентратах находится в интервале 22–30 мас. %. Основной рудный минерал F-апатит находится в парастерезисе с кварцем, доломитом, кальцитом, глинистыми минералами. Разрез пород в месторождении (по данным поискового бурения и проходки шурфов) везде примерно одинаковый: переслаивание зернистых рыхлых и слабо сцементированных масс фосфоритовых песков (влажностью 5–7 %) с известняками, глинистыми известняками (мергелями и доломитами) и небольшими прослоями твердых пород с кремнистыми конкрециями. Мощность продуктивного пласта составляет 6–8 м, где 2–4 слоя фосфоритовых песков (мощностью 75–150 см) пере-

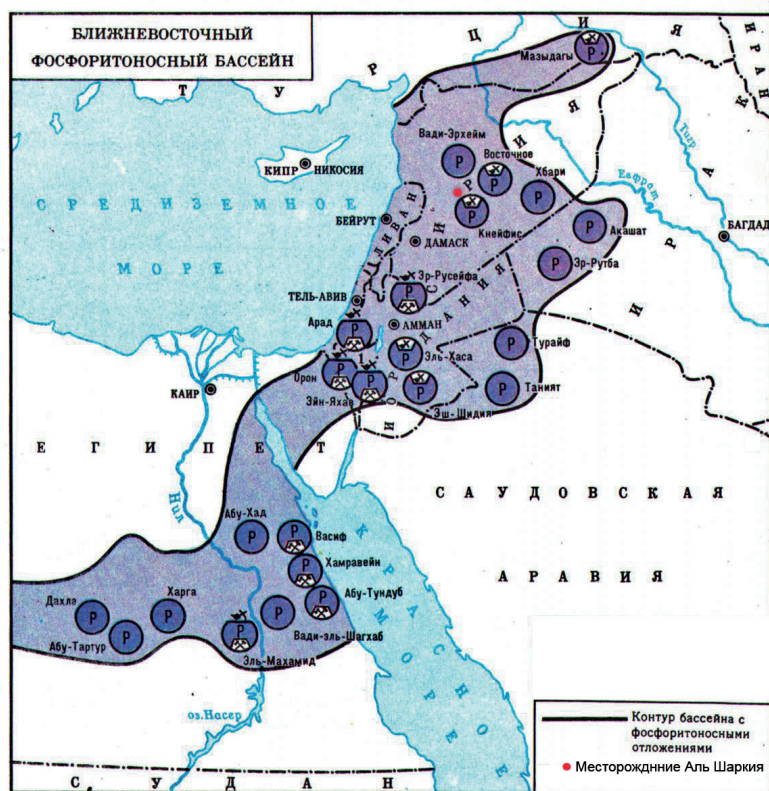


Рис. 1. Ближневосточный фосфоритовый бассейн занимает обширные части территории Египта, Саудовской Аравии, Иордании, Израиля, Ирака, Сирии, Ливана и южной Турции, охватывая север Африкано-Аравийской платформы.

Fig. 1. The Middle East phosphorite basin occupies vast parts of the territory of Egypt, Saudi Arabia, Jordan, Israel, Iraq, Syria, Lebanon and southern Turkey, covering the north of the African-Arabian platform.

межаются со слоями пустых пород. Вскрыша небольшая (4–10 м) из терригенно-осадочных пород и органогенных известняков. Обогащение руд простое: щековое дробление и классификация на металлических ситах с нижней ячейкой 5 мм. Ниже сит – товарный продукт, используемый как удобрение и для производства фосфорной кислоты.

Задача настоящего исследования – уточнение вещественного и минерального состава фосфоритовых руд для их технологической оценки и установления конечной степени обогащения концентратов.

Изучение морфологических особенностей фосфоритов и состава минералов проводилось на сканирующем электронном микроскопе JSM-5610LV с AZtec – энергодисперсионной приставкой. Химический анализ концентрата фосфоритовой руды (в одном из разведочных шурфов из четырех слоёв) проведен методом полного силикатного рентгенофлуоресцентного анализа из плавленных таблеток с тетраборатом лития на волновом исследовательском спектрометре «MagiX PRO» («PANalytical», Голландия). Синхронный термический анализ выполнен на приборе NETZSCH STA449F-1 STA449F-1A-0018M. Все исследования проведены в ИГЕМ РАН. Результаты представлены на рисунках 2, 3 и таблице.

### Результаты

Фосфориты месторождения Аль Шаркия сложены светло-окрашенными (белыми, бежевыми и светло-серыми эллипсоидными конкрециями F-апатита и их обломками, размером от 50 мкм до нескольких (1–5) мм (рис. 2), которые сцементированы микрозернистым кварц-доломит-кальцит-монтмориллонитовым агрегатом. В свою очередь конкреции апатита сложены мягким, легко-разрушаемым микрозернистым и микрокристаллическим фосфатом кальция одной разновидности – F-апатитом.

Фосфориты всех проб имеют одинаковую морфологию, отличаются только количеством цементирующего материала. Остатков биоты не обнаружено, что позволяет определить генезис этой породы как хемогенно-осадочный. Тонкая пленочная цементация отдельных конкреций F-апатита связующим микрозернистым нерудным материалом (кварц-карбонат-глинистым) не позволит про-

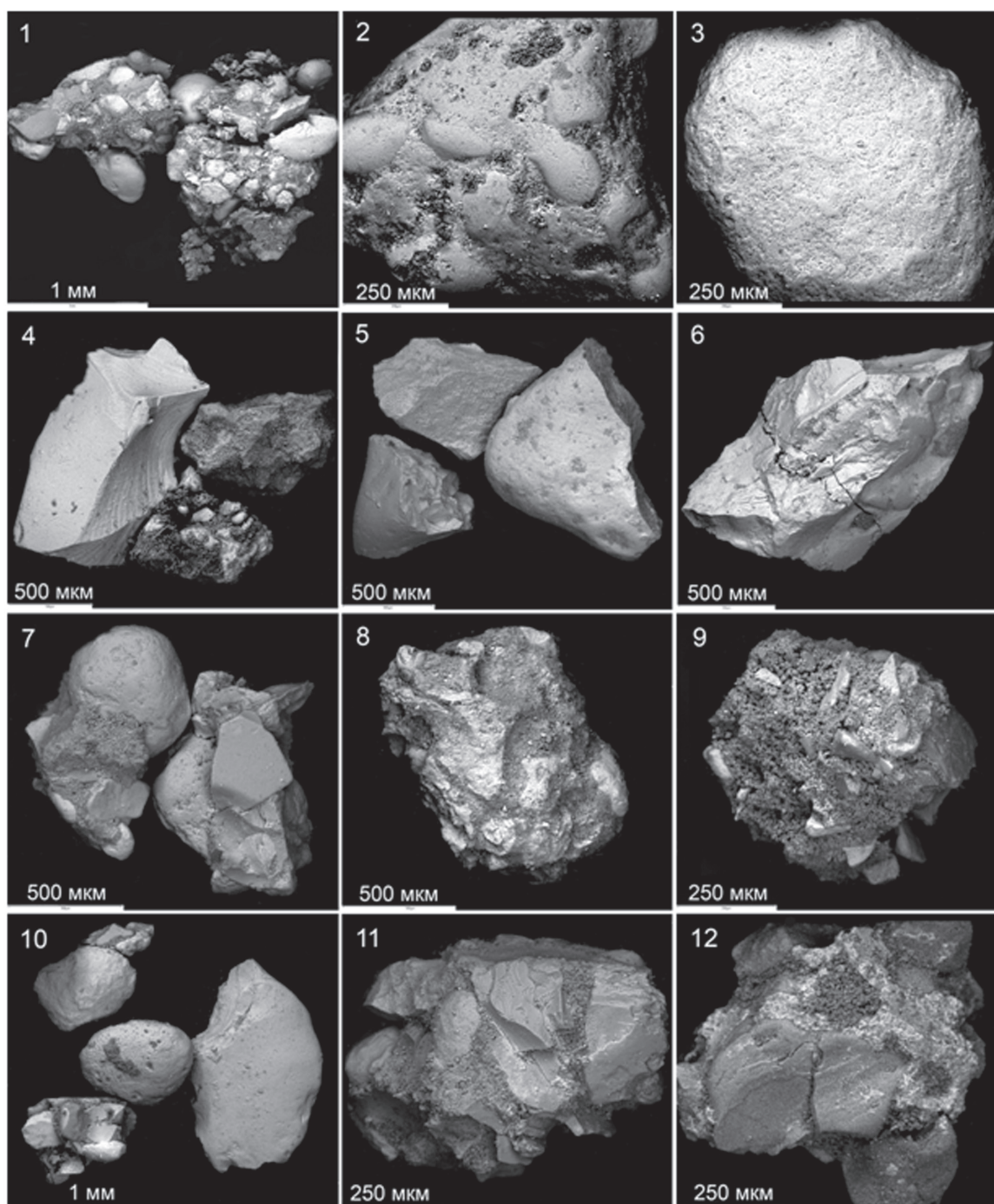


Рис. 2. Электронно-микроскопические (BSE в обратно-рассеянных электронах) изображения песчаной фракции (< 1 мм) фосфоритов Аль Шаркия. Изображения 1–3 характеризуют пробу К-1; 4–6 – пробу К-2; 7–9 – К-3; 10–12 – К-4. Светлые эллипсоиды – F-апатит, серые каймы – цемент.

Fig. 2. Electron microscopic (BSE in backscattered electrons) images of the sand fraction (< 1 mm) of Al Sharqiya phosphorites. Images 1–3 characterize the K-1 sample; 4–6 – K-2 sample; 7–9 – K-3; 10–12 – K-4. Light ellipsoids – F-apatite, gray edges – cement.

вести лучшее концентрирование фосфоритов, кроме как путем простого ситования, т.е. отделением продуктивной песчаной фракции от твердых обломков известняков и кремнистых конкреций размером более 5 мм. На сканирующем электронном микроскопе получено 16 изображений и 80 полуколичественных анализов шести минеральных фаз: F-апатита, кальцита, доломита, кварца, глинистого минерала – монтмориллонита, гётита. Других рудных минералов тяжелых металлов, в том числе урановых (характерных для других подобных месторождений фосфора) не обнаружено.



Содержание фтора во F-апатите (31 определение) варьирует в диапазоне от 4.29 до 12.55, среднее –  $6.66 \pm 3.74$  мас. %. Это значение согласуется с данными определения фтора рентгенофлуоресцентным методом в концентрате фосфорита (таблица). В гётите обнаружены примеси:  $V_2O_5$  до 2.37;  $Cr_2O_3$  до 0.38; ZnO до 1.38 мас. %.

Таблица. Химический и нормативный минеральный состав фосфоритов, (мас. %).

Table. Chemical and regulatory mineral composition of phosphorites, (wt. %).

Рентгенофлуоресцентный метод					Мокрый химический метод							
Ком-ты	К-1	К-2	К-3	К-4	BS-1	BS-2	BS-3	BS-4	FS-1	FS-2	FS-3	FS-4
SiO <sub>2</sub>	8.25	7.86	7.45	6.78	9.80	9.70	10.90	5.60	10.90	8.30	8.00	10.80
TiO <sub>2</sub>	0.02	0.02	0.02	0.02								
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.27	0.36	0.36	0.41	0.12	0.14	0.30	0.38	0.12	0.16	0.10	0.15
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.18	0.24	0.24	0.29	0.41	0.51	0.49	0.53	0.50	0.41	0.32	0.51
MnO	0.004	0.005	0.005	0.005								
CaO	50.65	51.11	51.79	48.95	48.90	49.40	49.90	51.50	51.90	45.55	50.12	47.28
MgO	0.63	1.09	1.51	1.41	1.70	1.30	1.10	1.60	0.90	2.10	1.60	0.70
SrO	0.189	0.163	0.160	0.173								
K <sub>2</sub> O	0.05	0.05	0.05	0.05								
Na <sub>2</sub> O	0.40	0.37	0.34	0.38								
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	25.75	23.29	21.94	22.49	23.88	22.09	26.71	27.16	29.80	14.30	26.89	27.42
Cl	0.070	0.061	0.083	0.070	0.07	0.07	0.07	0.08	0.06	0.05	0.06	0.04
F	4.46	4.04	4.37	4.61	1.40	2.00	2.30	2.40	1.40	1.50	2.40	2.25
SO <sub>3</sub>	1.51	1.30	1.24	1.29	1.40	1.30	1.00	1.50	1.61	0.71	1.37	1.53
ППП	7.44	10.01	10.33	12.91	12.30	12.96	7.20	9.20	2.80	26.90	9.10	9.30
Сумма	99.86	99.95	99.90	99.83	99.98	99.47	99.97	99.95	99.99	99.98	99.96	99.98
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.007	0.006	0.006	0.006								
ZnO	0.040	0.036	0.040	0.040								
U	0.006	0.007	0.008	0.008								
Ce	0.009	0.007	0.007	0.007								
Нормативный минеральный состав фосфоритов, %												
F-апатит	70.34	63.35	60.34	62.03	61.05	57.96	70.72	70.72	74.85	37.39	69.53	71.13
Кальцит	18.34	24.30	27.00	25.66	23.09	26.82	15.82	18.70	9.47	46.20	15.60	14.83
Доломит	1.31	2.27	3.15	2.95	3.56	2.72	2.30	3.35	1.88	4.39	3.35	1.46
Кварц	8.01	7.63	7.24	6.58	9.52	9.37	10.20	4.71	10.62	7.93	7.77	10.45
Глина	0.81	1.07	1.08	1.24	0.40	0.47	1.00	1.27	0.40	0.53	0.33	0.50
Гётит	0.18	0.24	0.24	0.29	0.41	0.51	0.49	0.53	0.50	0.41	0.32	0.51
Влага	1.00	1.10	0.94	1.22	1.92	2.10	2.80	0.70	2.24	3.10	2.90	0.70
Сумма	99.98	99.97	99.99	99.98	99.95	99.95	99.99	99.97	99.97	99.95	99.81	99.59

Примечание. Химические анализы восьми проб из двух шурфов BS2 и FS2 проведены мокрым методом (данные ООО «СТГ ЛОГИСТИК»).

Сравнение результатов химических анализов по двум методам (таблица) ясно показывает, что рентгенофлуоресцентный метод дает более точное и полное представление о составе фосфоритовых руд, чем традиционный мокрый метод. Получены сведения о содержании девяти дополнительных микрокомпонентов (TiO<sub>2</sub>, MnO, SrO, K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO, U, Ce). Мокрый химический метод анализа существенно занижает содержание фтора в апатите и концентрате, соответственно. Результаты химических анализов пересчитаны на нормативный минеральный состав по тому же списку минералов, которые были диагностированы с помощью электронного сканирующего микро-

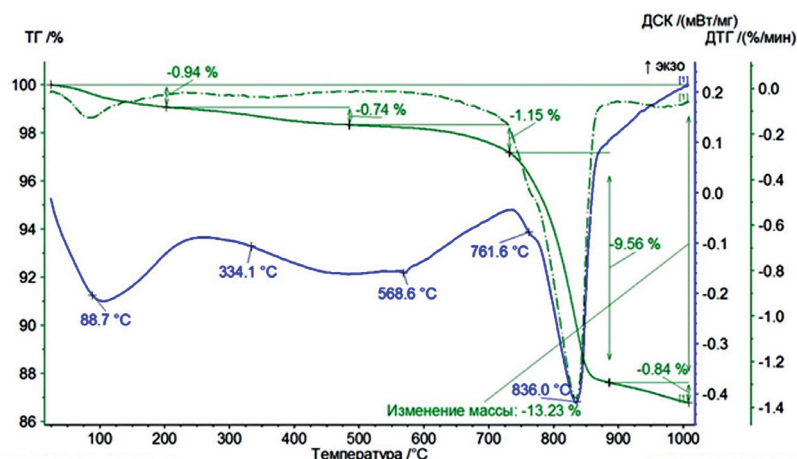


Рис. 3. Диаграмма синхронного термического анализа фосфоритового концентрата (проба К-3) Аль Шаркия.

Fig. 3. Diagram of synchronous thermal analysis of phosphorite concentrate (sample K-3) from Al Sharqiya.

скопа: F-апатит – 37–75; кальцит – 9–46; доломит – 1.3–3.6; кварц – 7.2–10.6; глинистый компонент – 0.33–1.27; гётит – 0.18–0.51. Сера в виде  $[SO_4]$ -иона входит в состав апатита (Розен и др., 2008). Итак, фосфоритовый концентрат месторождения Аль-Шаркия содержит 37–75 % F-апатита, который невозможно улучшить механическими и химическими способами обогащения.

Результаты синхронного термического анализа (рис. 3) позволяют достоверно ответить на ряд важных вопросов: оценить влажность фосфоритового концентрата (проба К-3 – 0.94 %); утверждать, что в рудах присутствует только одна разновидность апатита – F-апатит (отсутствует карбонат-апатит); а также по потере веса (эндоэффекты при  $800^\circ C$ ) рассчитать содержание в концентрате карбонатов –  $761^\circ C$  – доломит (3 %) и  $836^\circ C$  – кальцит (27 %). В другой пробе концентрата К-4 по результатам расшифровки термического анализа влажность оценена в 1.22 %, а содержание кальцита – 25 %.

Важной низкотемпературной разновидностью апатита является фтор-карбонат-апатит – основной компонент практически всех экзогенных фосфорных руд – фосфоритов (Юдович и др., 2022). Его общая формула дается в виде  $Ca_{10-a-b}Na_aMg_b[PO_4]_{6-x}(CO_3)_{x-y-z}(CO_3F)_y(SO_4)_zF$  (Розен и др., 2008). Нами с помощью синхронного термического анализа показано (рис. 2), что карбонат-ион не входит в состав сирийского хемогенно-осадочного апатита изученного месторождения, который дополнительно содержит только сульфат- и фтор- ионы. А магний и карбонат-ион входят в карбонаты кальцит и доломит.

### Выводы

Морфологические особенности (конкреционное сложение руд), вещественный и минеральный состав фосфоритов месторождения Аль Шаркия, а также отсутствие биоты позволили установить хемогенно-осадочный генезис месторождения. Тонкий пленочный кварц-доломит-кальцит-монтмориллонитовый цемент между F-апатитовыми конкрециями не позволит улучшить показатели концентрирования фосфоритов, так как никакими механическими или химическими методами невозможно удалить этот цемент, чтобы повысить выход апатита в концентрате. Отсутствие вредных примесей: тяжелых металлов и низкое содержание хлора дают основание высоко оценить качество фосфоритов месторождения Аль Шаркия, что позволяет применять концентраты как высококачественные фосфорные удобрения и как сырьё для производства фосфорной кислоты.

Работа выполнена в соответствии с госзаданием ИГЕМ РАН по теме FMMN-2021-0005.

### Литература

1. Мирошниченко П.З., Сафронов Д.С. и др. Отчет о поисково-разведочных работах на фосфоритоносной площади Рхадир эль-Хамель с подсчетом запасов по месторождениям «Кнейфис» и «Восточный», т. I-IV. Алеппо. 1962.

2. Розен О.М., Аббясов А.А., Батурин Г.Н., Литвинова Т.В. Расчет минерального состава фосфоритов для фациальных реконструкций по химическим анализам (программа MINLITH) // Типы седиментогенеза и литогенеза и их эволюция в истории Земли: Материалы V Всероссийского литологического совещания. Екатеринбург, 14–16 окт. 2008. Т. 2. Екатеринбург. Изд-во: УрО РАН. 2008. С. 200–203.
3. Сальман М.И. Геолого-промышленная характеристика месторождений фосфоритов Сирии // Горный информационно-аналитический бюллетень. М. Изд-во: ООО «Горная книга». 2007. С. 123–133.
4. Юдович Я.Э., Кетрис М.П., Рыбина Н.В. Обманщик-апатит – уникальный индикатор материнских горных пород и руд, а также петро-, лито- и рудогенеза // Уральский геологический журнал. 2022. № 1. С. 3–88.
5. Razvaliyev A.V. The geological map of Syria, scale 1:200000 sheet I-37-VII. Explanatory notes. V.O. Technoexport. Moscow. 1966.
6. Souliidi-Kondratiyev E.D. The geological map of Syria, scale 1:200000 sheet I-37-XV. Explanatory notes. V.O. Technoexport. Moscow. 1966.