

МИНЕРАЛОГИЯ И ГЕНЕЗИС ЗАХОРОНЕННЫХ КОНКРЕЦИЙ БАЛТИЙСКОГО МОРЯ

© 1993 г. А.И. Горшков, Г.Н. Батурин, В.В. Березовская, Г.А. Дубинина, А.В. Сивцов

Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва

Институт океанологии им. П.П. Ширшова Российской Академии наук, Москва

Институт микробиологии Российской Академии наук, Москва

Представлено академиком О.А. Богатиковым 11.11.92 г.

Поступило 27.11.92 г.

Балтийское море относится к числу бассейнов гумидной зоны, на дне которых происходит активный процесс аккумуляции железа и марганца в форме конкреций, корок и пленок на твердом субстрате. Железо-марганцевые конкреции на дне моря были известны уже в XIX в., но первое детальное описание образцов, поднятых со дна Ботнического залива, было дано в работах С. Гриперберг [Griperger, 1934] и Б. Винтерхальтера [Winterhalter, 1966].

По современным данным, конкреции распространены также в ряде других районов Балтики: Рижском и Финском заливах, в Центральной Балтике (Гданьско-Клайпедский и Готланд-Борнхольнский районы) и в Западной Балтике [Варенцов и Блажчишин, 1976; Manheim, 1965; Winterhalter, 1980].

Изучению морфологических, минералогических и геохимических особенностей указанных конкреций посвящен ряд работ различных исследователей [Батурин и др., 1988; Геохимия..., 1986; Варенцов и др., 1977; Штеренберг и др., 1975; Bostrom et al., 1982]. Однако каких-либо данных по захороненным конкрециям Балтийского моря в литературе не имеется.

Данное сообщение в какой-то степени восполняет этот пробел.

Описание конкреций и методы их исследования. Захороненные конкреции впервые обнаружены нами в Финском заливе в 9-м рейсе НИС «Академик Сергей Вавилов» (ноябрь 1991 г.). Они подняты с помощью дночерпателя в точках с координатами 60°09.2' N, 28°11.9' E (ст. 758) и 60°09.2' N, 28°11.6' E (ст. 760) с глубины 44-45 м. В обоих случаях конкреционный горизонт мощностью 3-4 см залегал под слоем пелитового полужидкого терригенного ила, мощность которого достигала 3-6 см. Цвет ила изменяется от серого до темно-серого. Fe-Mn-конкреции имеют округлую форму, их размеры колеблются от нескольких миллиметров до 2-3 см в диаметре (рис. 1). Конкреции послойно

плотно прилегают друг к другу, образуя трехслойные и четырехслойные сростания причудливой формы (конкреционные мостовые). Структура поверхности мелких конкреций (~1.0 см) относительно гладкая, у крупных (1.5-3 см) шероховатая, бугорчатая, ботриоидальная, трещиноватая с кавернозными полостями, заполненными илом. Трещины часто рассекают внутреннюю часть конкреций до их центра. Поэтому во внутренних частях крупных конкреций практически всегда присутствует ил. Ядра в конкрециях отсутствуют. Просмотр бугорков на поверхности крупных конкреций под световым микроскопом показал, что они по существу представляют собой скопления сросшихся между собой микроконкреций. Во внутренних частях крупных образований (1.5-2.5 см) в черном и буровато-черном веществе наблюдаются локальные выделения (1-2 мм) оранжевого вещества, а также тончайшие (доли миллиметра) чередующиеся оранжевые и черные слойки, в центре конкреций обычно наблюдается только черное вещество (результат дифференциации Mn и Fe). Конкреции в конкреционной мостовой соединяются между собой через «мостики», которые выявляются при разъединении (разламывании) сросшихся между собой конкреций. Стержень «мостиков» состоит из черного, относительно плотного, но хрупкого вещества, окаймленного очень плотной буровато-коричневой корочкой со смолистым блеском толщиной 1 мм. Стержни «мостиков», которые главным образом соединяют конкреции, окружены рыхлым оранжевым веществом. Между некоторыми конкрециями обнаружены «мостики», в которых зафиксированы 2 или 3 более мелких стержня черного цвета. Поверхность всех конкреций покрыта тонким буровато-оранжевым налетом.

Следует отметить, что в Атласе морфологических типов железо-марганцевых конкреций Тихого океана [Атлас..., 1985] указывается, что в 28-м рейсе НИС «Дмитрий

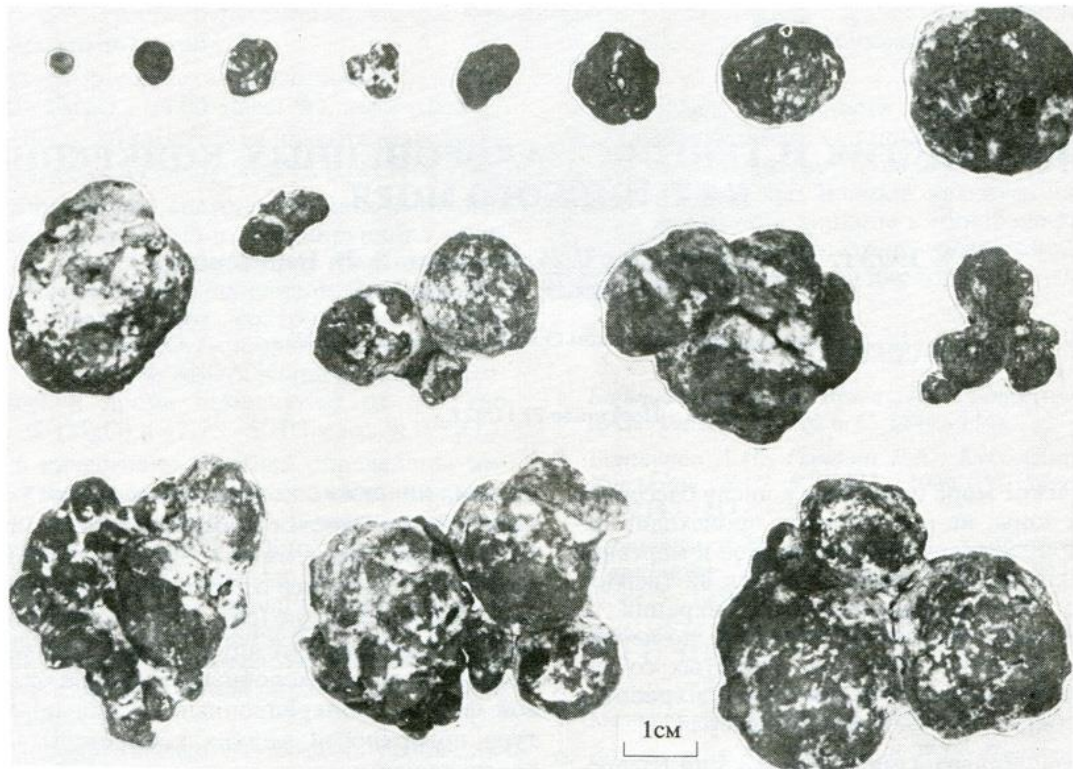


Рис. 1. Светооптическое изображение конкреций из Финского залива.

Менделеев» из трога Магеллана была поднята глыба конкреционной мостовой размером 1.0 x 0.5 x 0.3 м. Образующие ее крупные (5-6 см) сфероидальные конкреции, сцементированные глинистыми минералами, залегают в три слоя. Однако никаких данных по особенностям залегания конкреционной мостовой и результатов ее изучения не приводится.

Изучение конкреций проводилось прежде всего с помощью просвечивающей аналитической электронной микроскопии (микродифракция электронов, энергодисперсионный анализ); кроме того, использовались атомная абсорбция, нейтронная активация и микробиологические методы. Было исследовано 12 различных конкреций.

Результаты исследования. Минеральный состав Fe-Mn-конкреций приведен в табл. 1. Необходимо отметить, что Mn-ферроксицит и вернадит в различных частях захороненных конкреций представлены тонкочешуйчатыми агрегатами (рис. 2б, 2в, 2г), протоферригидрит - хорошо сохранившимися бактериальными реликтами (рис. 2а), указывающими непосредственно на его биогенную природу, бёрнессит - тонкопластинчатыми образованиями (рис. 2д), гётит - тонкодисперсными поликристаллическими агрегатами, тодорокит плохоупорядоченный - изометричными или удлинёнными

пластинчатыми частицами. Катионные составы указанных минералов, установленные с помощью энергодисперсионной приставки, показаны на врезках (рис. 2а-д). Кристаллохимические характеристики рассматриваемых в данной статье Mn-оксидов описаны в [Чухров и др., 1989].

Сравнительное изучение пелитового ила, вмещающего конкреции, ила, взятого из внутренних частей конкреций, и ила, расположенного над конкреционной мостовой, показало их идентичность. Были диагностированы тонкодисперсная слюда (гидроslюда), каолинит, хлорит-монтмориллонит, полевой шпат, ильменит, сфен, кварц, обломки диатомей и др.

В химическом составе конкреций преобладают гидроксиды Mn и Fe (~50%) и литогенные компоненты (25-30%). Суммарное содержание основных рудных компонентов составляет 100-500 ppb и уменьшается в последовательности: Cu-Mo, Co. Коэффициенты концентрации металлов относительно осадков составляют ряд: Mn, Mo-Cu-P, Co-Sr, Ba, Fe, Ni; Zn, Cd.

Микробиологические исследования позволили установить биогенное происхождение оксидов Fe и Mn в составе погребенных конкреций. Чередующиеся слои оксидов Fe и Mn построены из реликтов одноклеточных бактерий типа *Siderocapsa*

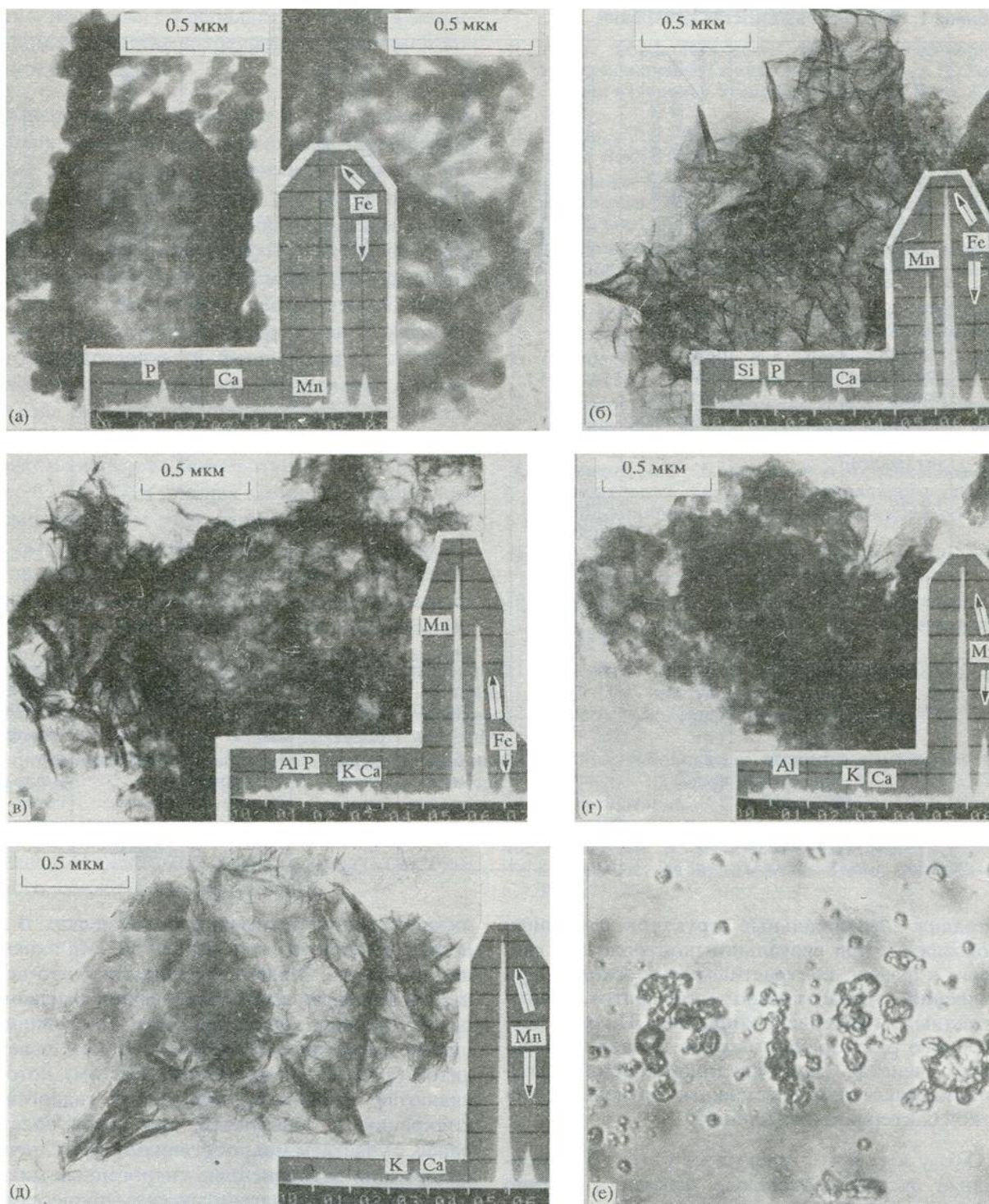


Рис. 2. Электронно-микроскопические изображения бактериальных частиц протоферригидрита (а), тонкочешуйчатых агрегатов ферроксигита (б), Fe-вернадита (в), безжелезистого вернадита (г), тонкопластинчатых агрегатов бернессита (д). На врезках – соответствующие энергодисперсионные спектры. Светооптическое изображение микроколоний и отдельных палочковидных и кокковидных клеток, окруженных оруденелой капсулой, (е), 1600х.

одиночных либо в виде микроколоний и сростков микроколоний (рис. 2е). Оксиды металлов окружают каждую клетку, образуя орудненную микрокапсулу. Микроколония окружена общей капсулой, в которой также накапливаются оксиды металлов. Бактериальные структуры отчетливо проявляются при визуальном контроле под световым и фазово-контрастным микроскопом

при травлении гидромиламином препаратов, приготовленных из материала конкреций. По мере постепенного растворения оксидов металлов выявляется ячеистая структура микроколоний, сростков микроколоний и отдельных оруденелых остатков бактериальных пленок.

Обсуждение результатов. Установленные экспериментальные факты, а именно тенденция

Таблица 1. Минеральный состав конкреций

Диаметр конкреций	Буровато-оранжевая пленка на поверхности конкреций	Бугорки на поверхности крупных конкреций под пленкой	Черное или черно-бурое вещество конкреций из внутренних частей	Оранжевое вещество из внутренних частей конкреций	Вещество центральных частей конкреций	Оранжевые прослойки и локальные выделения в крупных конкрециях	Черное вещество "мостиков"	Плотная буровато-коричневая корочка "мостиков"	Рыхлое оранжевое вещество "мостиков"
3 - 6 мм	Мп-феррокси-гит, протоферри-гидрит (меньше), Fe-вернадит (мало)		Бёрнессит, Мп-феррокси-гит (меньше), тодорокит (мало)						
3 - 6 мм	То же			Мп-феррокси-гит, протоферри-гидрит, гётит (реже)					
1.5 - 2 см	То же	Бёрнессит, б / жел-лезн. вернадит (мало), тодорокит (мало)	Бёрнессит, Мп-феррокси-гит, тодорокит (реже)	То же	Бёрнессит, и Мп-феррокси-гит (Mn ≤ Fe) или бёрнессит и тодорокит	Мп-феррокси-гит, протоферри-гидрит, гётит (иногда)	Бёрнессит, Мп-феррокси-гит (мало), тодорокит (реже)	Мп-феррокси-гит, протоферри-гидрит (мало), бёрнессит (мало)	Протоферригидрит, Мп-феррокси-гит (мало), гётит (редко)

увеличения содержания Mn в оксидах по направлению от верхних частей к центру в относительно крупных конкрециях, фиксация на поверхностях крупных конкреций сросшихся между собой более мелких, дифференциация в крупных конкрециях и соединяющих их «мостиках» Mn и Fe, говорят о том, что формирование крупных и сросшихся между собой конкреций, в основном составляющих конкреционную мостовую, осуществлялось через стадию перекристаллизации (рекристаллизации) более мелких. В этом процессе важную роль играли Fe-Mn-окисляющие бактерии. Можно предполагать, что исходным материалом для формирования главным образом крупных конкреций было в основном вещество, сложенное Мп-ферроксицитом и Fe-вернадитом (а также, по-видимому, гётитом), которые являются основными минералами гидрогенных конкреций и образуются, как нами показано ранее, с участием микроорганизмов [Чухров и др., 1989]. С течением времени захороненные гидрогенные минералы подвергались диагенетическим процессам под воздействием

как Mn- и Fe-восстанавливающих, так и Mn- и Fe-окисляющих бактерий с участием органического вещества. В результате образовались характерные диагенетические минералы - главным образом бёрнессит (и частично тодорокит). Процесс биогенного образования бёрнессита с участием бактерий путем моделирования в лабораторных условиях доказан нами ранее [Дубинина и др., 1990]. Материалом для диагенетических минералов, вероятно, послужил Fe-вернадит, который в значительном количестве сохранился в основном в поверхностной пленке.

Выявленный в оранжевых и буровато-оранжевых участках захороненных конкреций протоферри-гидрит, имеющий ярко выраженные бактериальные формы, не характерен для гидрогенных и диагенетических океанических конкреций. Вместе с тем этот сформированный биогенным путем минерал обычен для низкотемпературных гидротермальных образований. По-видимому, одним из важных факторов формирования биогенного протоферригидрита (и ферригидрита) является температура. Известно,

что образование данного минерала обычно представляет собой результат жизнедеятельности железобактерий, активных в широком диапазоне температур от 4 до 27°C и рН около 6-8 [Чухров и др., 1975]. Эти условия выполняются при низкотемпературном гидротермальном отложении рассматриваемого гидроксида железа; в этом случае практически всегда образуется протоферри-гидрит, который затем трансформационно может переходить в ферригидрит [Горшков и др., 1992]. В

мелководном Балтийском море, которое представляет собой закрытый бассейн, температура придонной воды и осадков ~4-5°C (рН 6-8), а в летний период еще выше, что обеспечивает благоприятные условия для формирования протоферригидрита биогенным путем.

Безжелезистый вернадит, обычно ассоциированный с бёрнесситом, является продуктом биогенного замещения последнего [Чухров и др., 1989].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Атлас морфологических типов железомарганцевых конкреций Тихого океана / Под ред. В. Зыка, Б.Х. Егизарова. Printed in Geofyzika. Vmo, 1985. 214 с.
2. Батурин Г.Н., Рогинская И.С., Раковский Э.Е., Кулигин В.М. О составе железомарганцевых и сульфидных конкреций в осадках Балтийского моря // Океанология, 1988, т. 28, №3. С. 478-481.
3. Дубинина Г.А., Григорьева Т.Н., Горшков А.И., Березовская В.В. В сб.: Геология океанов и морей (тез. докл.). М., 1990. Т. 4. 143 с.
4. Геохимия осадочного процесса в Балтийском море / Под ред. Е.М. Емельянова, В.Н. Лукашина. М.: Наука, 1986. 229 с.
5. Чухров Ф.В. и др. Гипергенные окислы железа в геологических процессах. М.: Наука, 1975. 207 с.
6. Горшков А.И., Дриц В.А., Дубинина Г.А. и др. Роль бактериальной деятельности в формировании гидротермальных Fe-Mn-образований северной части бассейна Лау (Юго-западная часть Тихого океана) // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1992. № 9. С. 84-93.
7. Варенцов И.М., Блажчишин А.И. В кн.: Геология Балтийского моря. Вильнюс: Мокслас, 1976. С. 307-348.
8. Варенцов И.М., Блажчишин А.И., Соколова Г.В. Региональные вариации минерального состава Fe-Mn-конкреций и корок. Балтийское море. М.: Наука, 1977. С. 180-187.
9. Чухров Ф.В., Горшков А.М., Дриц В.А. Гипергенные окислы марганца. М.: Наука, 1989. 208 с.
10. Штеренберг Л.Е., Дубинина Г.А., Степанова К.А. В сб.: Проблемы литологии и геохимии осадочных пород и руд. М., 1975. С. 166 - 181.
11. Bostrom K., Wiborg L., Ingri J. [Geochemistry and origin of ferromanganese concretions in the Gulf of Bothnia](#) // Mar. Geol. 1982. V. 50. N. 1. P. 1-24.
12. Griperberg S. // Havsforskningsinst. Skrift. 1934. V. 96. P. 1-231.
13. Manheim F.T. In: Symp. on marine geochemistry. Occas. publ. Univ. Rhoad Island. 1965. V. 3. P. 217-276.
14. Winterhalter B. // Geotekn. Julkais. 1966. V. 69. P. 1-78.
15. Winterhalter B. In: Geology and geochemistry of manganese. Budapest: Akad. Kiado, 1980. V. 11. P. 227-254.

Ссылка на статью:



Горшков А.И., Батурин Г.Н., Березовская В.В., Дубинина Г.А., Сивцов А.В. Минералогия и генезис захороненных конкреций Балтийского моря // Доклады Академии Наук. 1993. Т. 330. № 1. С. 79-83.