

УДК 551

МИНЕРАЛЫ ЖЕЛЕЗА И МАРГАНЦА ВО ВЗВЕСИ БАРЕНЦЕВА МОРЯ

© 2000, И.О. Мурдмаа¹, О.Ю. Богданова¹, А.И. Горшков²,
Г.В. Новиков¹, В.П. Шевченко¹

¹ *Институт океанологии им. П.П. Ширшова Российской академии наук
117851 Москва, Нахимовский проспект, 36*

² *Институт геологии рудных месторождений, минералогии и петрографии Российской академии наук
109017 Москва, Старомонетный пер., 35*

Поступила в редакцию 29.03.2000 г.

Изучался минеральный состав взвеси из поверхностных и придонных вод двух районов Баренцева моря. Наряду с терригенными минералами в пробах взвеси обнаружены аутигенные минеральные фазы оксигидроксидов железа и марганца. В пробах взвеси из поверхностных вод определены Мп-фероксигит, Fe-вернадит, гётит и протоферригидрит; во взвеси из придонного слоя установлены бернессит и безжелезистый вернадит. Формирование марганцевых минералов в придонной взвеси объясняется дополнительной поставкой растворенного двухвалентного марганца из восстановленных осадков при раннем диагенезе, а также дефицитом кислорода в придонном нефелоидном слое. Предполагается участие бактерий в аутигенном минералообразовании.

Железо и марганец присутствуют во взвешенном веществе морей и океанов в разных формах: в составе терригенных минералов и биогенных остатков, в сорбированном виде на частицах органического вещества, глинистых минералов, карбонатных раковин планктонных организмов, а также в форме свободных оксигидроксидов терригенного или аутигенного происхождения. Известны находки пленок оксигидроксидов марганца на бактериальных клетках, входящих в состав агрегатов «морского снега», которые улавливаются седиментационными ловушками. Однако о минеральных фазах аутигенных оксигидроксидов железа и марганца во взвеси известно пока очень мало, а взвешенное вещество арктических морей в этом плане вообще не изучалось. В настоящей статье мы делаем первую попытку восполнить этот пробел.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В настоящей статье представлены результаты минералогического и геохимического исследования проб взвеси из двух районов (рис. 1, табл. 1): центральной части Баренцева моря (ст. 847, 11-й рейс НИС «Академик Сергей Вавилов», 1997 г.) и восточной прибрежной части Печорского моря (13-й рейс НИС «Академик Сергей Вавилов», 1998 г.).

Пробы воды для извлечения взвеси по разрезу водной толщи отбирались с помощью 30-литрового винипластового батометра, а с поверхности - ведром. Полученные пробы воды (от 1 до 10 л) фильтровались через предварительно взвешенные ядерные фильтры диаметром 17 мм, с размером пор 0.45 мкм. Фильтры высушивались при температуре 50°C и взвешивались повторно для определения концентрации взвеси в воде.

На всех станциях 11-го и 13-го рейсов НИС «Академик Сергей Вавилов» получены вертикальные кривые показателя ослабления света. Величины этого показателя пересчитывались по эмпирической формуле на концентрацию взвеси [Айбулатов и др., 1999].

Приготовление препаратов для минералогических исследований осуществлялось по методу суспензий с использованием ультразвукового диспергатора «УЗДН-А». Изучение проб проводилось с помощью электронного микроскопа «JEM-100C», оснащенного гониометром с углом наклона $\pm 60^\circ$ и энергодисперсионной приставкой «KEVEX-5100». С каждой частицы получали изображение на просвет, энергодисперсионный спектр и электронограмму.

Валовый химический состав взвеси определялся рентгенофлуоресцентным методом на приборе «VRA-30» в аналитической лаборатории Института океанологии (аналитик Т.Г. Кузьмина).

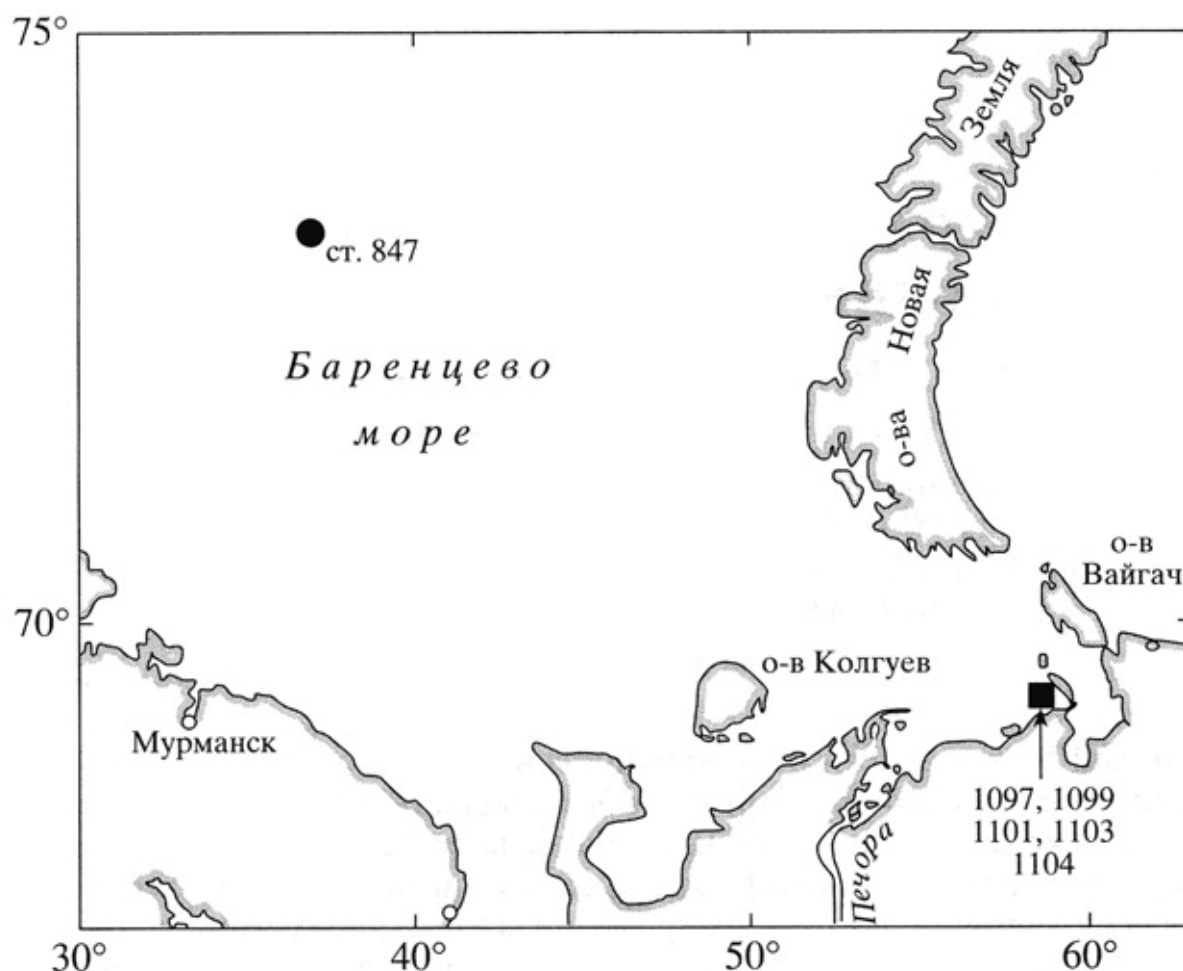


Рис. 1. Схемы расположения станций отбора проб взвеси.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

На **станции 847**, находящейся на южном склоне Центральной Баренцевоморской возвышенности, концентрация взвеси в придонном нефелоидном слое находится (судя по показателю ослабления света) в пределах 0.4-0.6 мг/л и быстро убывает кверху до величин менее 0.2 мг/л, характерных для прозрачного промежуточного слоя. Хорошо выражен также поверхностный (0-30 м) нефелоидный слой, где концентрация взвеси достигает 0.4-0.6 мг/л [Айбулатов и др., 1999].

Минералогический анализ выполнен в пробах взвеси из поверхностного (0 м) и придонного нефелоидных слоев. Среди терригенных минералов определены кварц (25-28%), полевые шпаты (15-18%), хлорит + каолинит (15-44%), иллит (20-22%) и плохо окристаллизованный слюистый агрегат (5%) (за 100% принято количество определяемых в фильтре минералов). Из оксигидроксидов Fe и Mn в по-

верхностной пробе присутствует Mn-ферроксигит и в небольшом количестве - Fe-вернадит. В придонной взвеси Mn-ферроксигит отсутствует, установлены только марганцевые минералы - вернадит и отдельные тонкие чешуйки бернессита. Безжелезистый вернадит характеризуется близкими к гексагональному бернесситу морфологией и составом (рис. 2, б,в). Но на полученных от его частиц электронограммах присутствуют только базисные отражения hkO [Горишков и др., 1997].

В восточной части Печорского моря изучены пробы поверхностной взвеси с близко расположенных **станций 1099, 1101, 1103 и 1104**, а также с горизонтов (от 0 до 15 м) **станции 1097**. Терригенная составляющая представлена теми же минералами, которые встречаются на ст. 847, но соотношения их варьируют в широких пределах: кварц - от 5-6 до 43-45%; полевые шпаты - от 10-13 до 36%; хлорит + каолинит - от 23-26 до 30-36%; иллит и слюды (в основном слюистые агрегаты) - около 10%.

Таблица 1. Данные о станциях пробоотбора

№ ст. АСВ-	Координаты		Глубина, м	Горизонты пробоотбора, м
	широта сев.	долгота вост.		
847	73°25′	37°00′	234	0,230
1097	69°07′	58°17′	17	0, 1, 3, 7, 11, 15
1099	69°06′	58°02′	20	0
1101	69°01′	58°20′	15	0
1103	69°05′	58°39′	15	0
1104	69°10′	58°21′	18	0

Среди оксигидроксидных минералов железа и марганца в поверхностных пробах преобладает Mn-фероксигит, а на двух станциях (1101 и 1104) определено присутствие в незначительном количестве протоферригидрита (см. рис. 2а). На электронограммах, полученных от частиц этого гидроксида железа всегда фиксируются два относительно широких кольцевых рефлекса с $d = 2.5$ и 1.5 \AA , свидетельствующих о такой ультрадисперсности данных образований, при которой фактически сохраняется лишь двумерная структурная периодичность минерала. Такая фаза и отмечена как протоферригидрит. Частицы протоферригидрита имеют бактериальноподобные формы. Форма выделений и окристаллизованность указывают на аутигенное происхождение данных образований. В подповерхностных слоях на ст. 1097 (1,3,7, 11 и 15 м) обнаружен гётит, а в придонных (11 и 15 м) присутствует безжелезистый вернадит.

Химический состав (табл. 2) характеризует терригенную (алюмосиликатную) составляющую взвеси, тогда как содержание аутигенных оксигидроксидов железа, а особенно марганца, на нем практически не сказывается. Крайне низкое содержание взвешенного марганца даже в прибрежных водах подтверждает преобладание растворенной формы его миграции. Концентрация взвешенного железа и отношение Fe/Al находятся в пределах величин, обычных для терригенного материала.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В результате проведенных минералогических исследований установлено присутствие кристаллических минеральных фаз оксигидроксидов железа и марганца как в поверхностной, так и в придонной водной взвеси двух районов: открытой части Баренцева моря и прибрежного мелководья Печорского моря.

В поверхностном слое повышенной мутности обоих районов постоянно присутствует марганцевый фероксигит, на ст. 847 встречен также вернадит, а на станциях 1067-1104 - протоферригидрит. В придонном горизонте

Mn-фероксигит отсутствует, нет здесь и протоферригидрита. Если исключить гётит, встреченный во взвеси подповерхностных горизонтов (1-11 м) на ст. 1097 и имеющий, скорее всего, терригенное происхождение, то в придонном нефелоидном слое присутствуют только марганцевые минералы - вернадит и иногда в виде отдельных чешуек - бернессит.

Тенденция разделения железистых и марганцевых минералов между поверхностным и придонным нефелоидным слоями вряд ли случайна. Возможно, что она отражает различия в физико-химических условиях среды минералообразования (кислородном режиме, Eh, pH, концентрации растворенных форм Fe и Mn). Нельзя исключить также роль биогеохимических процессов и бактериальной деятельности. В качестве предварительной рабочей гипотезы рассмотрим здесь лишь один из возможных вариантов объяснения.

Придонный нефелоидный слой подстилается в обоих районах обогащенными органическим веществом голоценовыми осадками, в которых развиваются интенсивные раннедиагенетические процессы сульфатредукции с образованием гидротроилита. В восстановительной среде осадков марганец переходит в двухвалентную форму и диффундирует в придонную воду. Обогащению придонных вод растворенным марганцем способствуют процессы биотурбации и повторного взмучивания поверхностного слоя осадков.

Реакционноспособное двухвалентное железо связывается в ходе сульфатредукции в гидротроилите и пирите. Часть растворенного двухвалентного железа мигрирует из восстановительной зоны к поверхности осадков. На окислительно-восстановительном барьере двухвалентное железо окисляется, обогащая поверхностный слой наилка и формируя железистые конкреции. Плитчатые и биоморфные трубчатые конкреции встречены на контакте окисленного и восстановленного слоев на ст. 847, причем здесь в их составе обнаружен, наряду с обычным фероксигитом, гематит. Как показали В.А. Дриц с соавторами [1995],

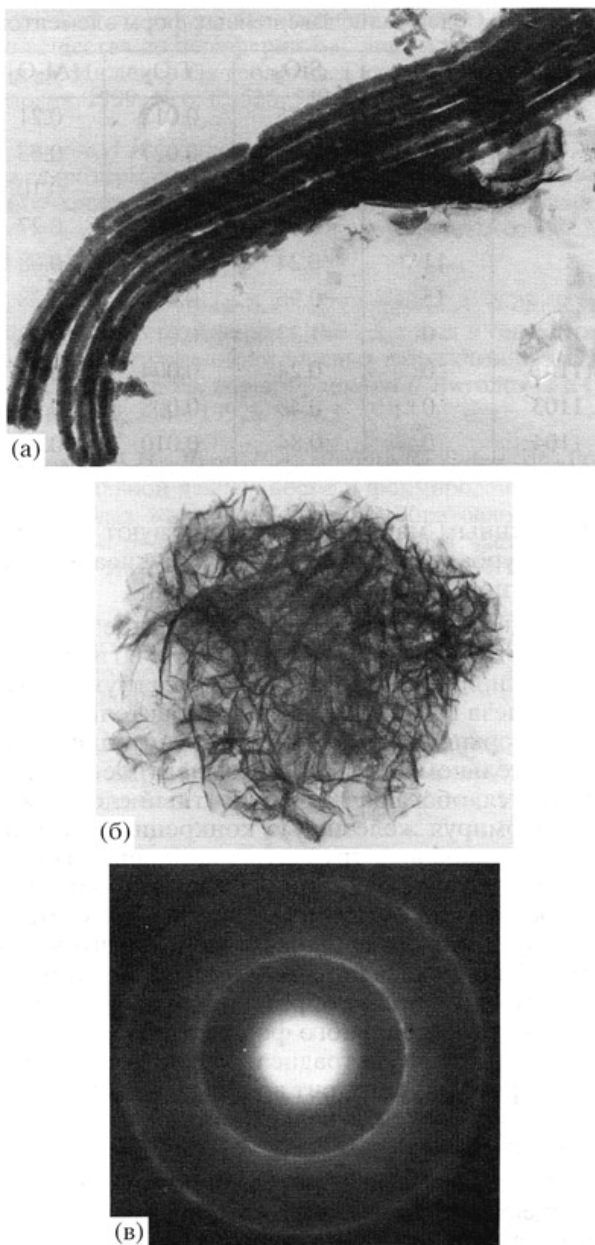


Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение бактериоподобных частиц протоферригидрита, увел. $\times 30000$ (а); электронно-микроскопическое изображение, увел. $\times 35000$ (б) и электронограмма (в) чешуек безжелезистого вернадита.

гематит может образоваться при преобразовании метастабильного ферригидрита, в состав которого входит ультрадисперсный гематит. На ст. 847 протоферригидрит во взвеси не найден, но он был обнаружен в поверхностной взвеси Печорского моря.

Расход кислорода на разложение органического вещества приводит к его дефициту в придонной воде. Обилие взвешенного и оседающего на поверхность дна органического детрита создает благоприятную среду для микрофлоры бактерий.

Ранее в различных работах была показана определяющая роль бактериальной деятельности в создании физико-химической обстановки, благоприятной для образования бернессита [Горшков и др., 1992; Дубинина, 1978]. Чешуйки безжелезистого вернадита, находящиеся с чешуйками бернессита в тесной ассоциации, представляют собой продукты биогенного замещения последнего.

Сочетание названных условий должно привести к относительному обогащению придонного нефелоидного слоя растворенным марганцем и к отделению последнего от реакционноспособного железа, которое фиксируется в осадках и конкрециях. Это создает, по нашему мнению, предпосылки для отложения на частицах взвеси марганцевых минералов - безжелезистого вернадита и иногда бернессита. Марганцевые минералы придонной взвеси представляют собой элемент рециклинга марганца и не участвуют непосредственно в формировании осадков или конкреций, где преобладают железистые фазы.

В поверхностном нефелоидном слое, изолированном от придонного прозрачными промежуточными водами, «подпитка» растворенным марганцем из осадков отсутствует. Минералы оксигидроксидов Fe и Mn выпадают на частицах взвеси при фоновых соотношениях этих элементов в морской воде в условиях насыщения воды кислородом. Образуются преимущественно железистые минералы - Мп-ферроксицит, иногда протоферригидрит, тогда как марганцевые фазы редки.

Частицы протоферригидрита имеют ярко выраженные бактериальные формы, что свидетельствует о бактериальном генезисе этого минерала. Подобный гидроксид железа, представляющий собой бактериальные структуры (*Gallionella*), содержащий кремний в виде опала, установлен ранее в ряде гидротермальных образований [Горшков и др., 1992 а, б; Горшков и др., 1989]. Ультрадисперсная протоферригидритная фаза, вероятно, образовалась вследствие как быстрого биогенного процесса отложения, так и присутствия кремнезема, явившегося дополнительным фактором низкой кристалличности описываемой минеральной фазы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Во взвеси из центральной части Баренцева моря и из восточной прибрежной зоны Печорского моря определены аутигенные кристаллические фазы оксигидроксидов Fe и Mn.

Таблица 2. Содержание взвешенных форм элементов в водах Печорского моря, мг/л

Станция	Гор., м	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	K ₂ O
1097	0	0.75	0.012	0.21	0.11	0.0029	0.06	0.054	0.05
	1	2.13	0.027	0.63	0.27	0.0078	0.13	0.110	0.13
	3	0.25	0.004	0.10	0.04	0.0011	0.03	0.028	0.02
	7	0.95	0.014	0.27	0.13	0.0014	0.08	0.066	0.06
	11	0.24	0.004	0.08	0.03	0.0002	0.02	0.021	0.01
	15	0.96	0.013	0.28	0.12	не обн.	0.10	0.078	0.08
1099	0	1.33	0.017	0.42	0.18	0.0028	0.10	0.087	0.08
1101	0	0.24	0.004	0.06	0.04	0.0001	0.03	0.024	0.01
1103	0	0.40	0.008	0.13	0.06	0.0010	0.04	0.045	0.02
1104	0	0.84	0.010	0.26	0.11	0.0037	0.04	0.060	0.05

В поверхностном слое вод присутствуют преимущественно железистые минералы (Мп-фероксигит, протоферригидрит), редко Фервернадит, а в придонных водах обнаружены марганцевые минералы (безжелезистый вернадит, в малых количествах бернессит).

2. Предполагается, что разделение железистых и марганцевых фаз обусловлено дополнительной поставкой растворенного марганца в придонные воды при восстановительном диагенезе, а также дефицитом кислорода в придонном нефелоидном слое.

3. Выделения минералов Fe и Mn во взвеси, происходящее при участии бактерий, представляют собой побочный эффект круговорота железа и марганца. Прямо в процессах осадкообразования или формирования конкреций эти минералы не участвуют.

Авторы выражают благодарность Н.А. Айбулатову за помощь в получении материалов и Н.В. Политовой за участие в пробоотборе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 99-05-64919 и INTAS № 91-1881.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Айбулатов Н.А. Динамика твердого вещества в шельфовой зоне. Л.: Гидрометеиздат, 1990. 272 с.

Айбулатов Н.А., Матюшенко В.А., Шевченко В.П., Политова Н.В., Потехина ЕМ. Новые данные о поперечной структуре латеральных потоков взвешенного вещества по периферии Баренцева моря // Биоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология. 1999. № 6. С. 526-540.

Горшков А.И., Дубинина Г.А., Богданова О.Ю. Природа гидротермальных железистых образований подводного хребта Хуан-де-Фука // Тез. 9-го Международного симпозиума по биохимии окружающей среды. М.: ВОНЦ АМН СССР, 1989. С. 80.

Горшков А.И., Дриц В.А., Дубинина Г.А. и др. Кристаллохимическая природа, минералогия и генезис железистых и железомарганцевых об-

разований гидротермального поля горы Франклин // Литология и полезные ископаемые. 1992а. № 4. С. 3-14.

Горшков А.И., Дриц В.А., Дубинина Г.А. и др. Роль бактериальной деятельности в формировании гидротермальных железомарганцевых образований северной части бассейна Лау (юго-западная часть Тихого океана) // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1992б. № 9. С. 84-93.

Дриц В.А., Горшков А.И., Сахаров А.Л. и др. Ферригидрит и его фазовые превращения при нагревании в окислительной и восстановительной обстановках // Литология и полезные ископаемые. 1995. № 1. С. 76-84.

Дубинина Г.А. Механизм окисления двухвалентного железа и марганца железобактериями при нейтральной кислотности среды // Микробиология. 1978. Т. 47.

Ссылка на статью:



Мурдмаа И.О., Богданова О.Ю., Горшков А.И., Новиков Г.В., Шевченко В.П. Минералы железа и марганца во взвеси Баренцева моря. Литология и полезные ископаемые. 2000, №6, с. 665-669.

pdf взят с сайта: <http://www.evgengusev.narod.ru/geomorph/murdmaa-2000.html>