

Санкт-Петербургский государственный университет

Митрофанов Никита Вадимович

Выпускная квалификационная работа

**Современный травертиногенез Ленинградской области: геохимия и минералогия
отложений, факторы и механизмы образования**

Основная образовательная программа бакалавриата

«Геология»

Научные руководители:

д. г. м. н., Ольга Викторовна Франк-
Каменецкая

к. г. м. н., Олег Сергеевич Верещагин

Рецензент:

к. г. н., Михаил Юрьевич Никитин

Санкт-Петербург

2018

Оглавление

| | |
|---|----|
| Введение..... | 3 |
| Глава 1. Современный травертиногенез (литературный обзор)..... | 4 |
| 1.1. Основные определения | 4 |
| 1.2. Классификация травертинов | 5 |
| 1.2.1. По геохимическому критерию | 5 |
| 1.2.2. По текстуре..... | 7 |
| 1.2.3. По морфологическим и фациальным критериям..... | 8 |
| 1.3. Минеральный состав травертинов | 11 |
| 1.4. Факторы и механизмы образования травертинов..... | 16 |
| 1.4.1. Абиогенный травертиногенез | 16 |
| 1.4.2. Травертиногенез при участии биоты..... | 17 |
| 1.5. Травертины Ижорского плато | 19 |
| Глава 2. Полевые и лабораторные исследования | 21 |
| 2.1. Места проведения полевых работ и описание собранных образцов..... | 21 |
| 2.2. Методы лабораторных исследований | 25 |
| 2.2.1. Порошковая рентгенография | 25 |
| 2.2.2. Электронная микроскопия и энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия ... | 25 |
| 2.2.3. Биологические методы | 26 |
| Глава 3. Результаты исследования | 27 |
| 3.1. Порошковая рентгенография..... | 27 |
| 3.2. Сканирующая электронная микроскопия и энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия..... | 30 |
| 3.3. Биологические методы | 34 |
| Глава 4. Обсуждение результатов | 37 |
| Заключение..... | 44 |
| Список литературы..... | 45 |

Введение

Факторы и условия образования травертинов являются предметом научной дискуссии. Изучение современного травертиногенеза позволяет прояснить и уточнить механизмы формирования древних карбонатных пород.

Кроме того, в ходе предыдущих исследований на фонтанах Петергофа (Vereshchagin et al., 2017) были обнаружены карбонатные наслоения, которые наряду с кальцитом и арагонитом содержали также водные карбонаты кальция (моногидрокарбонат) и магния (лансфордит, несквегонит). Стоит отметить, что данные водные карбонаты редки в природе и ранее были обнаружены в очень специфических условиях (соляные озера, пещеры, угольные шахты). Было интересно изучить другие карбонатные образования на юге Ленинградской области (травертины и гажи), чтобы сравнить их минеральный состав и условия образования с карбонатами наслоениями на фонтанах Петергофа.

Практическое значение работы:

- Разработка природоподобных консервационных биотехнологий в реставрации;
- Выявление факторов, способствующих карбонатообразованию на памятниках Петергофа;

Цель настоящей работы:

Изучить геохимию, минералогию и механизмы образования современных карбонатных отложений на юге Ленинградской области.

Основные задачи:

- Подготовить обзор литературы по-современному травертиногенезу (в т.ч. на Ижорском плато);
- Собрать образцы карбонатных образований в очагах современного травертиногенеза в Ленинградской области, в т.ч. карбонатные отложения в водной системе, питающей фонтаны Петергофа;
- Изучить элементный и минеральный состав, а также морфологию карбонатных образований;
- Изучить видовой состав биоты карбонатных образований;
- Сравнить минералогию и геохимию исследуемых карбонатных образований с наслоениями, найденными ранее на поверхности фонтанов Петергофа;
- Сделать заключение о факторах и механизмах образования травертинов в Ленинградской области.

Глава 1. Современный травертиногенез (литературный обзор)

1.1. Основные определения

Слово «травертин» (англ. travertine) происходит от итальянского «travertino», которое само по себе является деривацией латинского «*lapis tiburtinus*», происходящее от места его первоначальной добычи Tibur (Tivoli) - тибуртинский камень.

В отечественной литературе травертин - это известковый туф, поликристаллическая хрупкая тонкозернистая гомогенная горная порода, образованная в водных источниках минералами карбоната кальция (Геологический словарь, 1978).

Термин – туф (итал. Tufo) появился приблизительно в то же время, что и термин – «травертин», но существующие описания, по-видимому, относятся к форме консолидированного вулканического пепла, которые распространены вокруг Рима. В 12 веке, термин перебрался в западную Европу (в Британию, Францию и Германию), где он был назван – «Tufa», «Towfe» или «Tuff», и использовался для обозначения, как для консолидированного вулканического пепла, так и для мягких, сильно пористых пресноводных карбонатов. В начале 19 века возникает большое количество различных префиксов (например, «Kalktuff», «tuf calcaire», «calcareous tufa» - известковый туф), которые подчеркивают различия между вулканической и пресноводной карбонатной породой.

«Гажа» - это рыхлая, порошкообразная, рассыпчатая масса карбонатных отложений, отложенная в водных источниках путем выпадения из раствора (Геологический словарь, 1978).

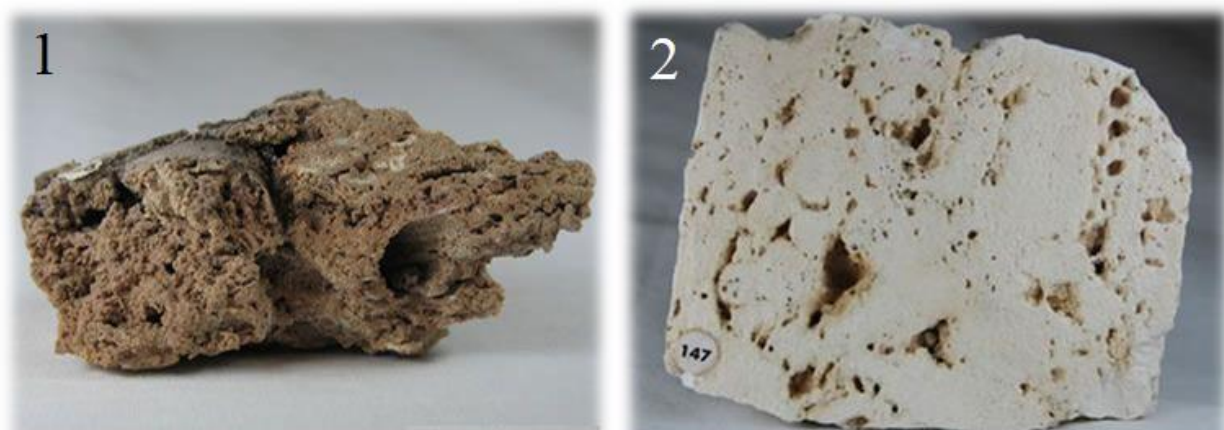


Рисунок 1. Примеры разных травертинов 1 - сильно пористый с биоструктурой, 2 - массивный (www.geology.com).

1.2. Классификация травертинов

Далее будет описана наиболее обобщенная схема классификации травертинов, предложенная Алланом Пентекостом в 1994 году (табл. 1).

В основе классификации лежит три основных критерия:

- Геохимический;
- Тектурный;
- Морфологически-фациальный.

Таблица 1. Схема классификации травертинов (Pentecost 1994).

| Критерий | Термогенные | | Метеогенные | |
|---|---|---|----------------------------------|---|
| | Автохтонные | | | Аллохтонные |
| Морфологический (морфология и топографическая позиция) | Ручей Насыпи с трещинами Насыпи | Река Каскады Конгломераты Валики | Озеро Корки | Болото Болотные отложения |
| | Автохтонные | | | Аллохтонные |
| Тектурный (микроморфология и микротекстура) | Микробная Много "онкондов" Строматолиты | Слоистые корки Бактериальные колонии | Мохообразные Моховой туф | Неорганические Различные неорганические структуры ("пенная порода") |
| | | | | Обломочные Интракласты Пеллоиды |

Схемы классификации, основанные на этих критериях, не являются взаимоисключающими, но их удобно рассматривать отдельно.

1.2.1. По геохимическому критерию

Аллан Пентекост (Pentecost 1994) предложил подразделять травертины исходя из происхождения источника углекислого газа. Что непосредственно отражается на их составе (валовом и изотопном).

Было выделено два класса травертинов:

- «метеогенные травертины»;
- «термогенные травертины».

«Метеогенные травертины»

Здесь источником углекислого газа является почва или атмосфера близ поверхности. Обычно образуются в холодноводных источниках в областях распространения карбонатных пород. Однако, порой воды циркулируют глубоко под поверхностью и выходят на поверхность нагретыми, но содержат только метеогенный углекислый газ. Содержание растворенного неорганического углерода и ионов кальция редко превышает 8 ммоль/л (480 ppm в виде HCO_3) и 4 ммоль/л (160 ppm в виде Ca) соответственно, а стабильный изотопный состав углерода составляет в среднем около -10 ‰ (рис. 2).



Рисунок 2. Разрез профиля формирования «Метеогенных травертинов» (www.mst.edu)

«Термогенные травертины»

Обычно образуются в тепловодных источниках в областях обильного выделения углекислого газа (зоны вулканической активности, зоны разрывных нарушений и т.д.). Здесь углекислый газ может поступать из большого количества источников: гидролиз и окисление восстановленного углерода, декарбонизацию известняка или непосредственно из верхней мантии, главным образом в районах вулканической активности. Высокие концентрации углекислого газа способны растворять большие объемы карбонатов. Типичные содержания растворенного неорганического углерода и кальция составляют 10-100 ммоль/л (400-4000 ppm в виде HCO_3) и 2-20 ммоль/л (80-800 ppm в качестве Ca). Содержания в два-десять раз выше, чем у большинства источников метеогенных травертинов. Изотопный состав углерода, как правило тяжелее, чем в метеогенных травертинах (обычно -3 до +8‰) (рис. 3). Скорости дегазации и осаждения обычно высокие, что отражается в текстурах пород. Эти травертины

имеют более ограниченное распространение, находясь главным образом в районах недавней вулканической активности.

Важно отметить, что термогенные воды необязательно будут горячими (хотя это наиболее частный случай), термин «термогенный» больше приурочен к источнику, а не к температуре воды на выходе на поверхность.



Рисунок 3. Разрез профиля формирования «Термогенных травертинов» (Pentecost 2005).

1.2.2. По текстуре

Текстурой здесь понимается набор параметров, таких как: взаимное расположение, плотность и размер составных частей породы. Плотность связана с пористостью отложений, а характер пористости дает ценные сведения о способе осаждения.

На текстуру травертинов наибольшее влияние оказывают различные бактерии и растения (высшие и низшие растения). Но не стоит также забывать о таких важных факторах, как скорость осаждения осадка, минералогия и степень диагенеза.

Существует больше количество отложений, лишенных растений и бактерий – которые часто упоминаются под термином «спекание». Они имеют свой набор текстур. Наиболее узнаваемая из них – «пенная порода», формирующаяся, когда травертин осаждается вокруг газовых пузырьков.

1.2.3. По морфологическим и фациальным критериям

Морфология травертинов в основном отражает аккреционные процессы, а не эрозионные. В зависимости от степени сцепления составных частей породы, отложения травертинов варьируют в широком диапазоне, от мягких и рассыпчатых до плотных и массивных.

Морфологическая классификация ниже группирует травертины на девять категорий, разделенных на две подгруппы. Первая подгруппа содержит все «автохтонные отложения», связанные с источниками, ручьями, реками, озерами, болотами и заканчивающиеся «аллохтонными (обломочными) травертинами. Практически все известные травертины могут быть отнесены к одной из этих категорий.

Автохтонные травертины

Типы морфологии автохтонных травертинов приведены на рисунке 4.

1) Насыпи

Появляются в двух случаях: в первом случае, возникающие «насыпи» формируют куполовидную форму вокруг источника. Они чаще всего формируются из термогенных источников, но также могут образовываться из метеогенных; 2 - Погруженные «насыпи», которые встречаются в соленых озерах. Появляются в результате смешивания богатых кальцием грунтовых вод и вод в озере, что приводит к немедленному осаждению карбоната кальция.

2) Гребни с трещинами

Появляются в результате нарастания вокруг выходов источника вдоль трещин и разломов.

3) Каскады

Выделяются два вида каскадных отложений: эрозионные отложения (образуются в водопадах) и аккреционные отложения (образуются в местах, где накопление превалирует над эрозией).

4) Валики

Отличаются от каскад своей вертикальной аккрецией, которая может приводить к образованию запрудков. Выделяют два вида: большие озерные валики и систему небольших валиков на склоне отложений травертина.

5) Корки

Выделяют два типа корок: озерные и речные.

Речные корки образуются в проточной воде небольших ручьев и крупных рек. Они развиваются на разных субстратах и могут быть гладкими и листовидными. Также есть корки, состоящие из онкоидов, они могут быть сферическими или сфероидальными. Речные корки могут сливаться с каскадами и валиками.

Озерные корки имеют общие особенности с речными корками. В основном состоят из онкоидов, находящихся на литоральных отложениях и больших рифоподобных скоплениях.

б) Болотные отложения

Образуются в болотных условиях, где застойная вода и большое количество растительности. Данные отложения часто смешаны с мергелями и мелями.

7) Конгломераты

Отложения состоят из известкового осадка с гравием, аллювием, брекчией и т.п.

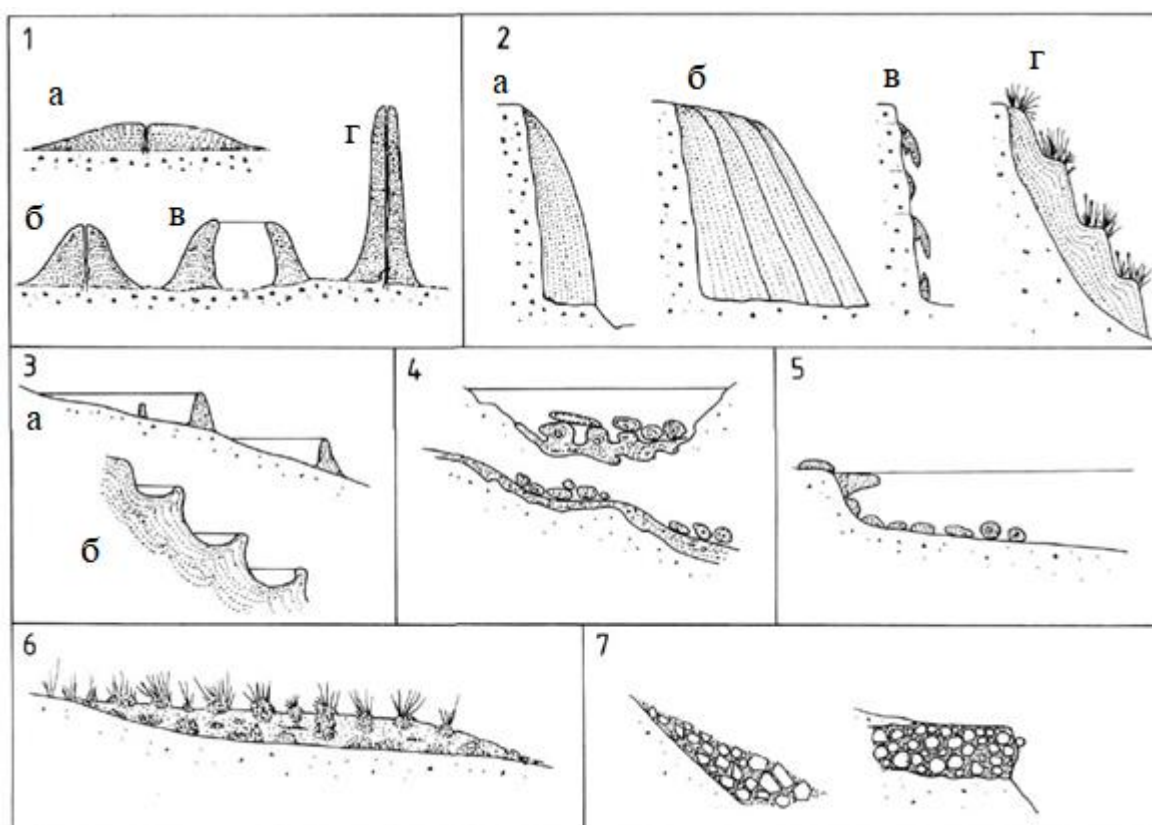


Рисунок 4. Типы морфологии автохтонных травертинов: 1 - Насыпи и гребни с трещинами: а - пологая насыпь, б - крутая насыпь, в - разделенная насыпь, г - высокая озерная насыпь; 2 - каскады: а - эрозионный тип, б - каскадное переслоение, в - прилипшие, г - ступенчатые каскады; 3 - Валики: а - большие озерные валики, б - система небольших валиков на склоне отложений травертина; 4-5 корки; 6 - болотные отложения; 7 - Конгломераты (Pentecost 2005).

Аллохтонные травертины (обломочные)

Обычно формируются в турбулентных течениях, из-за чего неизбежно подвергаются эрозии и содержат большое количество обломочного материала.

Морфологическая классификация аллохтонных травертинов (рис. 5).

Были выделены следующие морфологические типы: болотный комплекс, аллювиальные отложения склона, валики, пойменные бары и заполненные впадины.

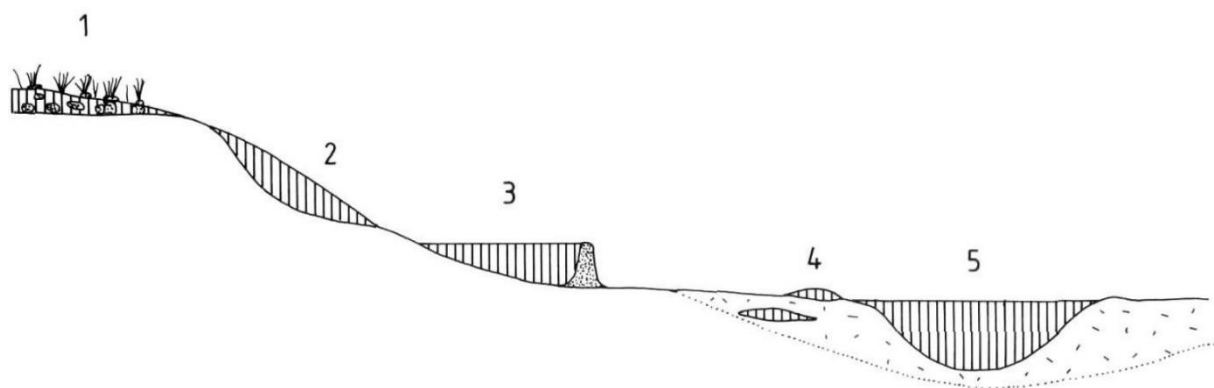


Рисунок 5. Типы морфологии аллохтонных (обломочных) травертинов: 1 - болотный комплекс, 2 - аллювиальные отложения склона, 3 - валики, 4 - пойменные бары, 5 - заполненные впадины (Pentecost 2005).

Позже классификация аллохтонных (обломочных) травертинов была дополнена Pedley в 1990 году, он подразделил их на пять типов (табл. 2).

Таблица 2. Классификация аллохтонных (обломочных) травертинов (Pentecost 2005).

| Тип | Описание |
|---------------------|---|
| Туф с фитокластами | Сцементированные фрагменты инкрустированных растений |
| Онкоидный туф | Состоит из округлых зерен карбонатов |
| Туф с интеркластами | Глинистые или песчаные частицы, образующие зернистую текстуру |
| Микродетритовый туф | Обычно бесструктурный (озерный мел или гажа) |
| Пелоидный туф | Оразования с микритовой, сгустковой, пелоидной или спаритовой микроструктурами и отсутствием отчётливо выраженных макроструктур |

1.3. Минеральный состав травертинов

Травертины обычно состоят из двух полиморфных модификаций карбоната кальция: кальцита, арагонита с небольшими примесями других компонентов (MgO , Na_2O+K_2O , SrO и др.) (Pentecost 2005). В очень редких случаях может образовываться еще одна полиморфная модификация карбоната кальция – ватерит. Исследования показали, что кальцит является наиболее термодинамически устойчивым среди полиморфных модификаций карбоната кальция, а ватерит наименее устойчивым (Kawano 2009). На то, какая из полиморфных модификаций получится, оказывает влияние целый ряд факторов, таких как пересыщение раствора, pH воды, температура и присутствие различных ионов металлов (Jin 2011). Подавляющее большинство отложений травертинов содержат кальцит с примесью арагонита (Pentecost 2005). Повышение отношения Mg/Ca в растворе может приводить к осаждению арагонита при комнатной температуре (Pentecost 2005).

Кальцит имеет ромбоэдрическую элементарную ячейку. Структура представляет собой искажённую структуру $NaCl$ (галита), в которой атомы Na заменены атомами Ca , атомы Cl — группами CO_3 , а кубическая гранецентрированная ячейка сжата по тройной оси до ромбоэдрической гранецентрированной. Анионы CO_3^{2-} состоят из атома углерода, окруженного тремя равноудаленными от него кислородами, образующими почти плоский равносторонний треугольник. Ионы кальция расположены в центрах шестиугольников, углы которых заняты атомами кислорода (рис. 6а). Каждый атом кислорода размещен более или менее симметрично между двумя ионами кальция и собственным ковалентно связанным углеродом. Из-за большого размера карбонатной группы существует значительное разделение между противоположно заряженными ионами. И поэтому, несмотря на двухвалентность, кальцит обладает низкой твердостью (в районе трех по шкале Мооса).

Арагонит имеет ромбическую элементарную ячейку. В основе структуры лежит деформированная плотнейшая гексагональная упаковка из катионов Ca^{2+} (рис. 6б). Упаковка анионов CO_3^{2-} несколько более эффективна, чем в кальците, что приводит к более высокой плотности (Greer 2015). Радикалы CO_3^{2-} расположены между катионными слоями. В арагоните многие из анионов CO_3^{2-} слегка смещены вдоль кристаллографической оси c , что создает два разных слоя с разделением на $0,96 \text{ \AA}$ (Greer 2015).

Ватерит – очень редкая гексагональная модификация $CaCO_3$, которая метастабильна ниже $400^\circ C$. Может быть стабилизирован сульфатом (Fernández-Díaz 2010). Обычно образуется как биоминерал, в частности при формировании раковин гастропод, в этом случае со временем по мере старения превращается арагонит, а затем переходит в кальцит.

Обычно, фазовый переход из кальцита в арагонит невозможен из-за высокой стабильности кальцита (Greer 2015). Задokumentировано, что, когда концентрация магния в кальците повышается его рост может быть ингибирован, так как ионы магния гораздо сильнее гидратируются, чем ионы кальция и, следовательно, более сильно адсорбируются на поверхности кальцита (Folk 1974). Также стоит отметить, что магний очень ограниченно входит в арагонит из-за его более плотной, чем у кальцита структуры. Связывание ионов магния с активными зонами роста кальцита может препятствовать дальнейшему росту или усилению деформации в локальной кристаллической решетке и, следовательно, увеличивать растворимость магниевых кальцитов по сравнению с чистым кальцитом (Nielsen 2013). Таким образом, это превратит магниевый кальцит в энергетически менее выгодный. Растворимость кальцита, содержащего более 4 мол. % магния возрастает с увеличением его содержания (Maskenzie 1983). Магнезиальный кальцит с содержанием магния более 12 мол. % имеет более высокую растворимость, чем арагонит (Andersson 2008). Следовательно, в присутствии высокой концентрации магния, образование арагонита термодинамически и кинетически более благоприятно (Greer 2015).

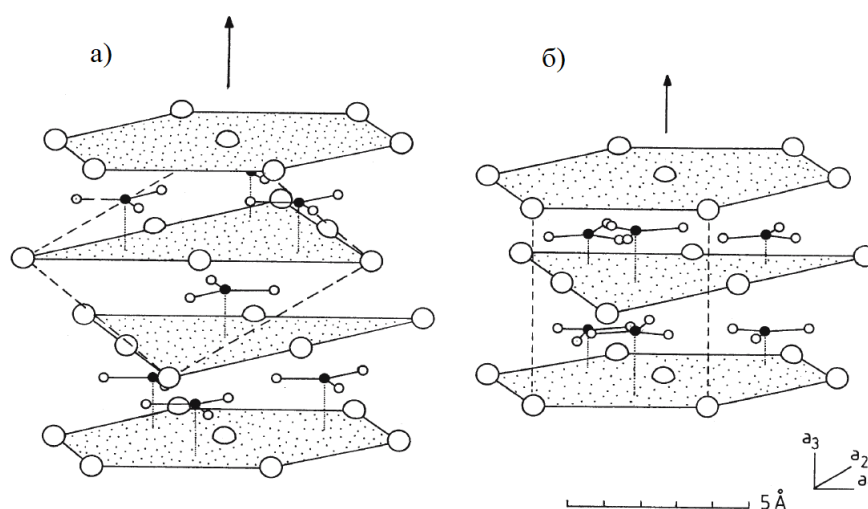


Рисунок 6. Структуры, а - кальцита и б - арагонита; Большие белые кружки – катионы кальция, маленькие белые кружки – кислород и маленькие черные кружки – углерод. Стрелками показано направление оси с (Pentecost 2005).

Механизм преобразования кальцита в арагонит показан на рисунке 5 и включает в себя шесть этапов (Greer 2015).

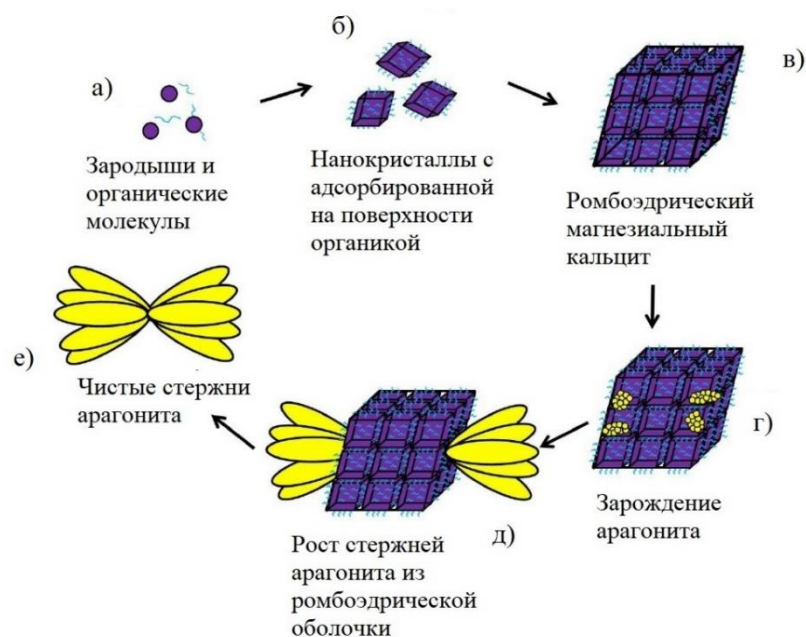


Рисунок 7. Схема трансформации кальцита в арагонит (Greer 2015).

Микробная биопленка, состоящая из отрицательно заряженных молекул внеклеточного полимерного вещества (далее ВПВ), которое в свою очередь представляет собой агрегацию бактерий, водорослей, грибов и простейших (Vu 2009), способствует зарождению и осаждению нанокристаллитов кальцита. Это происходит из-за электрических взаимодействий между положительными ионами кальция и отрицательной внеклеточной полимерной жидкостью (рис. 7а) (Agr 2001). Предполагается, что входящие в решетку кальцита ионы магния и адсорбция молекул ВПВ на поверхности кристаллитов кальцита на ранней стадии может ограничивать размер отдельных кристаллитов в наномасштабе и, таким образом, препятствовать классическому росту кристаллов (рис. 7б). Далее наноконпозиты из кристаллитов кальцита и биологических макромолекул подвергаются агрегации, что приводит к образованию высокопористых агрегатов ромбоэдрической формы (рис. 7в). Когда концентрация ионов магния превышает определенный порог, дальнейший рост кристаллов кальцита прекращается. Угнетение роста кальцита вызывает зарождение арагонитовых нанокристаллов под поверхностью ромбоэдрических частиц кальцита (рис. 7г). Арагонитовые нанокристаллы способны срастаться в микростержни с единой ориентацией. Дальнейший рост стержней приводит к их прорастанию сквозь ромбоэдрическую оболочку (рис. 7д). В конце концов, когда все нанокристаллы магниевого кальцита угнетены, мы получаем пучкообразные арагонитовые стержни (Greer 2015).

Кальцит в травертинах обычно имеет следующие формы кристаллов: пластинчатые кристаллы (рис. 8а), ромбоэдры и неправильные их сростки (рис. 8в, 8б) и призматические кристаллы (рис. 8г). Также может образовывать мелкозернистые агрегаты.

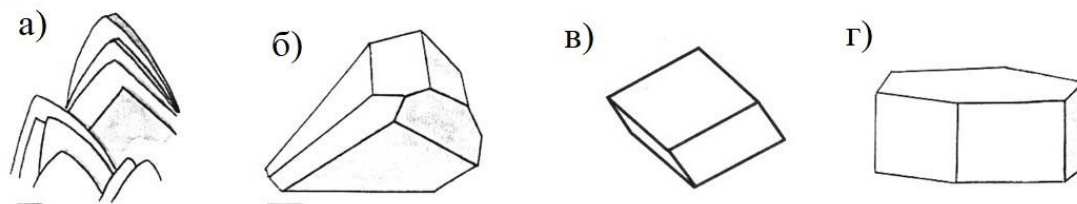


Рисунок 8. Иллюстрация кристаллов кальцита в травертинах: а – пластинчатые кристаллы («Готическая арка»), б - неправильное срастание ромбоэдров, в- ромбоэдр, г - призматические (Pentecost 2005).

Арагонит обычно встречается в виде призматических, столбчатых, таблитчатых, игольчатых и копьевидных кристаллов. Агрегаты радиально-лучистые, шестоватые, волокнистые, тонкозернистые (рис. 9).

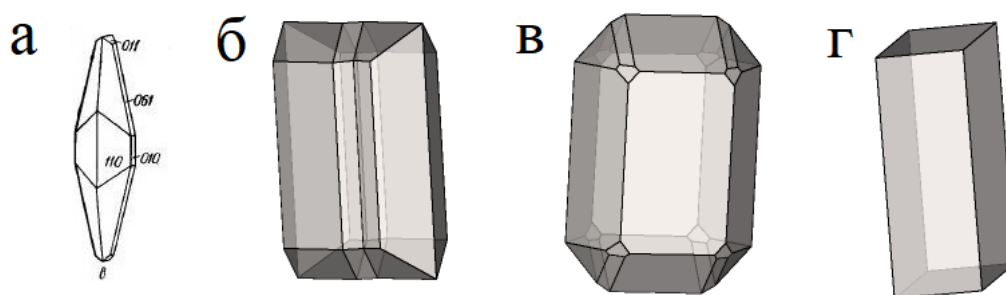


Рисунок 9. Иллюстрация кристаллов арагонита: а - игольчатые, копьевидные, б - призматические сростки, в – таблитчатые, г - призматические (mindat.org).

Из литературных источников (Falini 1998; Goldsmith 1961; Bischoff 1983) были взяты параметры элементарной ячейки биогенных и абиогенных кальцитов (табл. 3).

Таблица 3. Параметры элементарной ячейки биогенных и абиогенных кальцитов с различным содержанием магния.

| MgO масс. % | Mg/Ca | Параметры элементарной ячейки, Å | | источник |
|-------------|-------|----------------------------------|-----------|--------------------|
| | | <i>a</i> | <i>c</i> | |
| 2.06 | 0.053 | 4.978(3) | 16.988(1) | Falini (1998) |
| 3.25 | 0.087 | 4.963(5) | 16.957(4) | |
| 0 | 0.000 | 4.989(2) | 17.062(5) | Bischoff (1983) |
| 0.86 | 0.022 | 4.982(1) | 17.028(5) | |
| 0.91 | 0.023 | 4.982(4) | 17.031(5) | |
| 1.82 | 0.047 | 4.973(2) | 16.988(2) | |
| 1.86 | 0.048 | 4.972(1) | 16.984(6) | |
| 2.68 | 0.071 | 4.963(2) | 16.957(5) | |
| 2.72 | 0.072 | 4.964(1) | 16.944(4) | |
| 2.96 | 0.079 | 4.964(1) | 16.944(3) | |
| 3.11 | 0.083 | 4.963(2) | 16.950(2) | |
| 3.82 | 0.103 | 4.954(3) | 16.903(5) | |
| 4.35 | 0.119 | 4.949(1) | 16.904(1) | |
| 5.02 | 0.140 | 4.946(2) | 16.869(2) | |
| 5.35 | 0.150 | 4.942(3) | 16.854(5) | |
| 5.40 | 0.152 | 4.946(2) | 16.871(2) | |
| 5.64 | 0.159 | 4.939(1) | 16.834(4) | |
| 5.74 | 0.162 | 4.942(2) | 16.840(3) | |
| 6.21 | 0.178 | 4.933(1) | 16.806(2) | |
| 6.31 | 0.181 | 4.934(4) | 16.805(3) | |

1.4. Факторы и механизмы образования травертинов

Преобладание «абиотических» влияний на осаждение карбоната можно ожидать на относительно коротком расстоянии от источника углекислого газа, как части перераспределения избыточного углекислого газа, транспортируемого подземными водами, в атмосферу. В жестких насыщенных кальцитом водах сильная аэрация способствует значительному осаждению карбоната кальция (Golubic 2008).

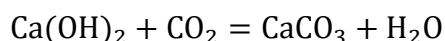
Преобладание «биогенных» воздействий на химические реакции образования карбонатов путем микробной фотосинтетической активности можно ожидать позднее в потоке воды, после достижения равновесия с атмосферой (Merz-Preiss 1999). Микробные биогенные влияния на нуклеацию и рост кристаллов минералов отделяются от карбонатной химии (Freytet 1998). Они действуют в значительно меньшем масштабе, чем осадочные процессы при участии водных мхов, создающих макротекстуры и структуры травертиновых отложений.

1.4.1. Абиогенный травертиногенез

Большинство травертинов образуется в результате удаления из подземных вод, содержащих растворимый гидрокарбонат кальция, диоксида углерода (Pentecost 2005; Zhang 2001). Обычно это происходит в результате падения давления, связанного с выходом подземных вод на поверхность, ассимиляцией углекислого газа растениями или его диффузией в атмосферу из-за интенсивного движения воды. В результате происходит химическая реакция, посредством которой выделяется нерастворимый в воде карбонат кальция:



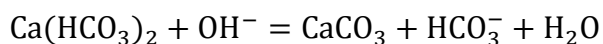
В некоторых случаях, травертины образуются в результате реакции между атмосферным углекислым газом и сильно щелочными подземными водами (Zhang 2001):



Такие подземные воды чаще всего встречаются в регионах, подвергающихся серпентинизации, либо контактирующих с природным или промышленным гидроксидом кальция.

Другой процесс может быть описан как подщелачивание подземных вод. Он наблюдается, когда подземные воды, богатые кальцием, смешиваются с сильно щелочными

поверхностными водами. Гидроксильные ионы в поверхностных водах реагируют с гидрокарбонатом кальция, с образованием гидрокарбонат-иона и последующим осаждением карбоната кальция (Pentecost 2005):



1.4.2. Травертиногенез при участии биоты

Известно, что различные микроорганизмы и растения играют немаловажную роль в осаждении карбонатов (табл. 4), предоставляя нужные для этого условия.

Большинство бактериальных видов (такие как: *Phormidium incrustatum*, *Chamaesiphon incrustans*, *Homoeothrix varians*, *Hydrococcus rivularis* *Oocardium stratum*) способны осаждать карбонаты, создавая благоприятные для этого условия (щелочная среда и большое количество ионов кальция). Осаждение карбонатов бактериями представляет собой сложный процесс, включающий метаболические пути, связанные с циклами фотосинтеза, азота и серы, и ионный обмен (Ca_2^+/H^+) (Golubic 2008).

Был описан этап осаждения карбоната кальция бактериями, включающий стехиометрические взаимодействия между положительно заряженными ионами кальция и отрицательно заряженными клеточными стенками бактерий. Эти взаимодействия приводят к изменению общего заряда стенки клетки, позволяя взаимодействовать разно заряженным бактериям. Вследствие этих изменений общего ионного заряда, бактериальный агрегат увеличивает размер биогенного карбоната, а бактерии, в свою очередь, становятся ядром этого биоминерала (Golubic 2008).

Было также показано, что внеклеточные полимерные вещества, выделяемые бактериями, участвуют в процессе биокальцификации. Они захватывают карбонатные частицы и служат центром нуклеации. Изменения в составе и концентрации внеклеточных полимерных веществ оказывают влияние как на морфологию, так и на минерологию карбонатных образований. Внеклеточные полимерные вещества также, по-видимому, участвует в увеличении размера кристаллов за счет агрегации более мелких кристаллов кристаллов (Golubic 2008).

Таблица 4. Встречаемые повсеместно травертин-образующие организмы.

| Тип организмов | Представители |
|----------------------|--|
| Цианобактерии | Schizothrix, Phormidium, Rivularia |
| Зеленые водоросли | Chlorotilium, Oocardium |
| Диатомовые водоросли | Diatoma, Synedra, Achnantes, Gomphonema, Navicula |
| Мохообразные | Didymodon tophaceus, Eucladium verticillatum |

Водные мхи, такие как: *Cratoneurum commutatum*, *Eucladium verticillatum* и *Didymodon tophaceus* известны как травертин-образующие организмы. Они процветают в водной среде, где могут инкрустироваться карбонатом. Обычно, инкрустация карбонатом происходит на старых листочках или стеблях, а не на молодых, активно растущих листьях. Это может свидетельствовать о том, что нет прямой зависимости между фотосинтезом мхов и осаждением карбонатов (Golubic 2008). Мхи стимулируют кристаллизацию карбонатов на своих кончиках, чтобы не оказаться цементированными в карбонате. В тоже время, карбонатное осаждение связано с биопленками микроорганизмов, нарастающих на мох со временем (Golubic 2008).

Роль, которую мохообразные играют в пресноводной экосистеме заключается в обеспечении необходимого покрытия для многих беспозвоночных животных. Мохообразные также предоставляют место на своей поверхности для многочисленных бактерий, беспозвоночных и водорослей (Golubic 2008).

Осаждение карбоната начинается в центрах кристаллизации в биопленках с цианобактериями, диатомовыми водорослями и микроскопическими зелеными водорослями. Инкрустированные карбонатом «подушки» мхов образуют пористый губчатый карбонатный осадок, который сохраняет форму мха и мгновенно фоссилизуется. Пористая губчатая консистенция мохового слоевища обеспечивает архитектурную основу для отложений травертинов (Golubic 2008).

Если посмотреть более пристально на поверхность мха, можно обнаружить биопленки цианобактерий и диатомовых водорослей, которые находятся в тесной связи с кристаллами кальцита. Без их вклада осаждение карбоната кальция все равно будет происходить, но осадок может не сохраниться в проточной воде, а транспортироваться вниз по течению (Golubic 2008).

Наиболее интенсивное осаждение микрокристаллического кальцита было обнаружено в присутствии цианобактерий (*Phormidium incrustatum*, *Chamaesiphon incrustans*, *Homoeothrix varians*, *Hydrococcus rivularis*), диатомовых водорослей (*Achnanthes affinis*, *Synedra vaucheriae*, *Cymbella affinis*, *Gomphonema olivaceum*) и зеленых водорослей (*Oocardium stratum*, *Ulothrix*, *Scenedesmus*, *Chlorella*). В дополнение к физико-химическим и геологическим факторам, видовой состав и плотность сообщества водорослей и цианобактерий, по-видимому, имеют большое значение для формирования известковых туфов (Golubic 2008).

Осаждение кальцита диатомовыми водорослями сильнее связано с клеточными продуктами, чем с их фотосинтетической активностью. Это менее очевидно проявлено в случае с цианобактериями, где кальцификация происходит на внеклеточных оболочках, охватывающих клетки. Кристаллический рост полиморфных модификаций кальцита происходит вокруг студенистых стеблей, полученных клетками диатомовых водорослей. Такая взаимосвязь между микробным продуктом и кристаллизацией карбонатного ядра согласуется с концепцией биоминерализации (Golubic 2008).

1.5. Травертины Ижорского плато

В предыдущих работах по изучению травертинов на Ижорском плато была задокументирована закономерность: травертины географически и генетически оказались связаны с зонами разрывных нарушений. Исходя из этого, травертины можно рассматривать как природные маркеры разрывных структур (Никитин 2015). Разрывные нарушения были подтверждены линеаментным анализом и задокументированы на местности (рис. 10).

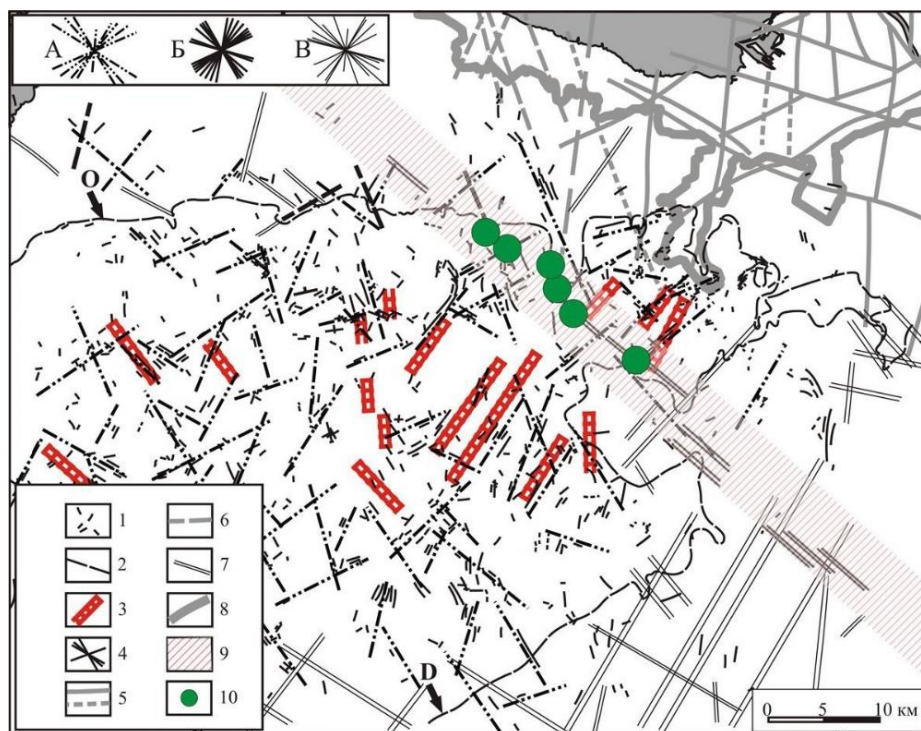


Рисунок 10. Расположение грядовых систем, их соотношение с дизъюнктивами и залежами травертинов: 1. Оси гряд. 2. Северные границы выходов ордовика (О) и девона (D). 3. Линейные зоны трещиноватости по Л.Г. Кабакову. 4. Ориентировки линейных структур: гряд (А), разломов (Б), трещин (В); 5. Разломы, выделенные по эманациям радона: достоверные и предполагаемые; 6. Разломы, выделенные по элементам денудационного рельефа. 7. Разломы, отраженные в рисунке гидросети. 8. Административные границы Санкт-Петербурга. 9. Зона генерации травертинов. 10. Залежи травертинов. (По Искюль, Никитин, 2011, с изменениями).

Самые древние травертины на Ижорском плато были датированы первой половиной Голоцена. А образование наиболее молодых происходит в данный момент времени (Никитин 2015).

Большинство травертинов (как старых, так и новых генераций) Ижорского плато имеют явные биоморфные структуры (чаще всего мхов). Это можно объяснить тем, что травертиногенез в водах Ижорского плато непосредственно связано с деятельностью специфической автотрофной гидробиоты, живущей в условиях привноса в среду обитания глубинного углекислого газа (Колокольцев 2014).

Температура воды в местах современного травертиногенеза колеблется от +4 до +15 градусов цельсия, рН от 7 до 9, и заметно повышенным содержанием кальция (от 100 мг/л до 1 г/л) и магния (от 80 мг/л до 260 мг/л) (vodabur.ru).

Глава 2. Полевые и лабораторные исследования

2.1. Места проведения полевых работ и описание собранных образцов

Для определения мест возможного проявления травертиногенеза в Ленинградской области были изучены различные литературные источники (Никитин 2015; Vereshchagin et al., 2017; vodabur.ru). Неоценимую помощь в поисках этих образований оказали канд. геогр. М.Ю. Никитин и канд. биол. наук М.С. Зеленская. На основании полученных данных были спланированы следующие маршруты (рис. 11):

- Водные системы, питающие фонтаны Петергофа (от Петергофа до д. Оржицы);
- Близ рукотворных гейзеров (д. Корпиково, Гатчинский р-н);
- Водная система парков в г. Пушкин;
- Окрестности г. Павловск (отложений не обнаружено);

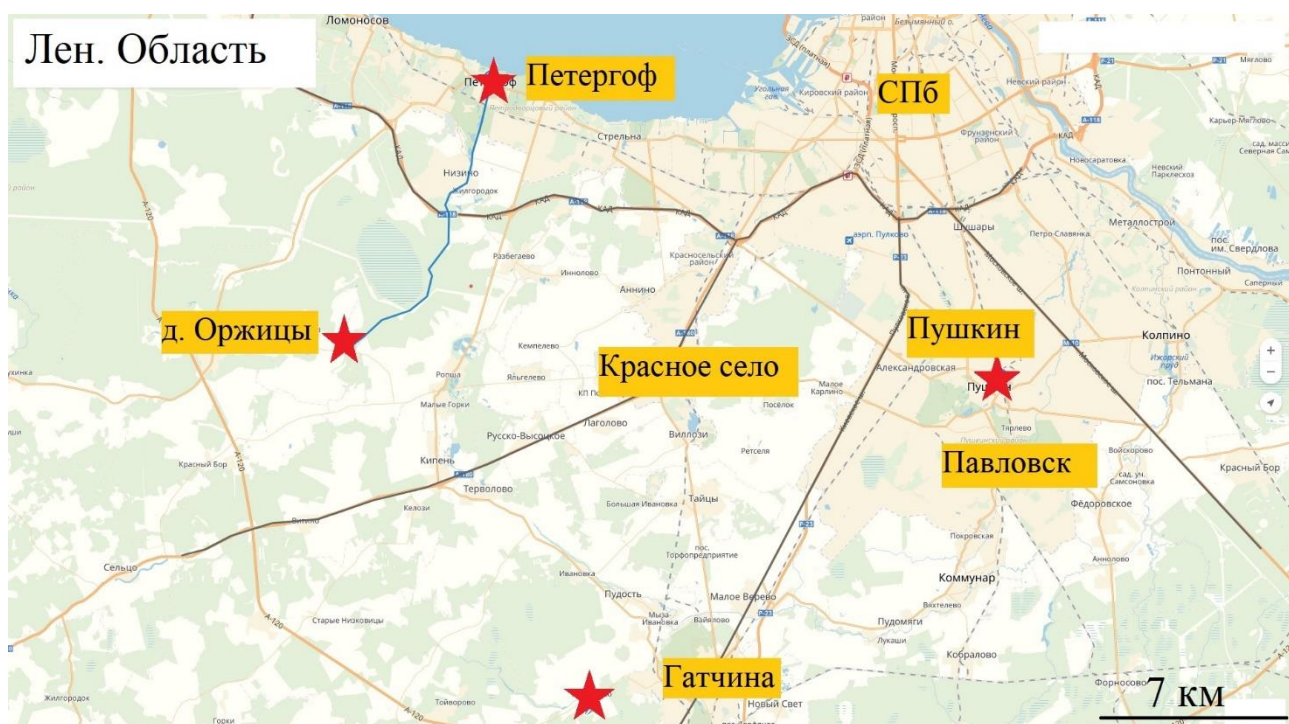


Рисунок 11. Места отбора образцов – красные звезды, синяя линия – водная система фонтанов Петергофа, серые линии – главные шоссе.

Во всех обследуемых местах проводился визуальный осмотр на наличие карбонатных отложений, замер рН воды (лакмусовые бумажки) и отбор образцов.

Всего был отобран 31 образец (табл. 5). Отобранные образцы по структурному признаку можно разделить на две группы: сцементированные отложения (далее травертины) и рыхлые отложения (далее гажи) (рис. 12).



Рисунок 12. Фото образцов: а – травертин, б – гажа.

В водной системе Петергофа (от Петергофа до д. Оржицы) и в деревне Корпиково были обнаружены как травертины, так и гажи. В Пушкине были обнаружены только гажи. А в Павловске отложений обнаружено не было.

Таблица 5. Места взятия и описание образцов.

| № обр. | Место отбора | | Водный режим | рН воды | Описание образца | Координаты | |
|--------|--------------|-----------------------------|----------------|---------|---|-------------|---------------|
| | | | | | | Сев. широта | Вост. долгота |
| 1 | г. Пушкин | Фонтан «Девушка с кувшином» | Проточная вода | 8.0 | Гажа серого цвета на гранитном постаменте | 59°42'42" | 30°23'32" |
| 2 | | | | | Кальцифицированная биопленка с преобладанием мха | | |
| 3 | | | | | Лишайник | | |
| 4 | | | | | Биопленка с преобладанием мха | | |
| 5 | г. Петергоф | Краснопрудский канал | Застойная вода | 8.5 | Гажа бело-серого цвета на камнях со дна | 59°52'46" | 29°54'49" |
| 6 | | Красный пруд | | 9.0 | Гажа белого цвета с черными точками на камнях со дна | 59°52'48" | 29°55'0" |
| 7 | | Ольгинский канал | | 8.0 | Гажа серого цвета со мхом с железной детали на дне | 59°52'30" | 29°54'14" |
| 8 | | Ольгинский канал, под Ж/Д | | 9.0 | Однородная, хрупкая, беловато-зеленая гажка с трубы в воде | 59°52'8" | 29°54'2" |
| 9 | | Сухой пруд | | 8.5 | Однородная гажка серого цвета на камнях со дна | 59°53'0" | 29°54'3" |
| 10 | д. Оржицы | р. Ривкузи | Проточная вода | 8.0-8.5 | Хрупкий пористый травертин с круглыми образованиями | 59°44'26" | 29°45'53" |
| 11 | | | | | Массивный травертин серого цвета с биоструктурой | | |
| 12 | | | | | Массивный, твердый, пористый травертин серого цвета с биоструктурой и частями мха | | |
| 13 | | | | | Твердый, травертин серого цвета с биоструктурой и частями мха | | |
| 14 | | | | | Серая гажка толщиной 5 мм на полене в воде | | |
| 15 | | | | | Массивный, твердый травертин белого цвета | | |
| 16 | | | | | Массивный, твердый травертин белого цвета | 59°44'32" | 29°45'51" |

Таблица №5 (продолжение).

| № обр. | Место отбора | | Водный режим | рН воды | Описание образца | Координаты | | |
|--------|--|----------------|----------------|---|---|--|---------------|--|
| | | | | | | Сев. широта | Вост. долгота | |
| 17 | д. Оржицы | р. Ривкузи | Проточная вода | 8.0-8.5 | Массивный, твердый травертин белого цвета | 59°44'33" | 29°45'51" | |
| 18 | | | | | Хрупкий, сильно пористый травертин коричневого цвета) | | | |
| 19 | | | | | Массивный, твердый травертин белого цвета | 59°44'30" | 29°45'51" | |
| 20 | | | | | Массивный, твердый травертин белого цвета | 59°44'27" | 29°45'45" | |
| 21 | | | | | Хрупкий, пористый травертин с биоструктурой | 59°44'28" | 29°45'14" | |
| 22 | | | | | Массивный, твердый травертин с биоструктурой | | | |
| 23 | | | | | Твердый, пористый травертин коричневого цвета с биоструктурой | 59°44'22" | 29°45'8" | |
| 24 | | | | | Застойная вода | Гажа зеленовато-белого цвета с валуна в воде | 59°44'20" | 29°45'6" |
| 25 | | | | | | Песчаный осадок со дна | 59°32'45" | 30°0'39" |
| 26 | | | д. Корпиково | | «Гатчинские гейзеры» | Проточная вода | 9.0 | Хрупкий, сильно пористый травертин с биоструктурой |
| 27 | Хрупкий, сильно пористый травертин с биоструктурой | | | | | | | |
| 28 | Гажа с биоволокнами серого цвета с верхней части гейзера | | | | | | | |
| 29 | Застойная вода | 8.0 | | Твердая гажка белого цвета с биотой на коре палочки | | 59°33'4" | 30°0'18" | |
| 30 | | 9.0 | | Гажа коричневого цвета на трубе колонки | | 59°33'14" | 30°0'8" | |
| 31 | | Проточная вода | | 8.0 | | Тонкая, твердая гажка на камне возле колонки | 59°44'46" | 29°45'27" |

2.2. Методы лабораторных исследований

Отобранные образцы были исследованы комплексом инструментальных методов в ресурсных центрах, а также лабораториях СПбГУ. Были задействованы следующие методы исследования: порошковая рентгенография, электронная микроскопия и энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия, а также различные биологические методы.

2.2.1. Порошковая рентгенография

Рентгенофазовый анализ (РФА)

Рентгенофазовый анализ проводили в ресурсном центре «Рентгенодифракционные методы исследования» СПбГУ.

Рентгеновская съемка образцов проведена на аппарате Rigaku «MiniFlex II» ($\text{Cu } K_{\alpha}$ – излучение). Съемка проводилась в диапазоне углов от 5° до 80° , скорость движения счетчика 2° в минуту. Для определения фаз использовалась программа PDXL и база данных PDF 2011.

Параметры элементарной ячейки (ПЭЯ)

Определение параметров элементарной ячейки проводилось как дополнительный метод определения количества входящего в кальцит магния.

Определения проводилась в ресурсном центре «Рентгенодифракционные методы исследования» СПбГУ. Для этого было выбрано шесть образцов с различными содержаниями магния (от 0,39 MgO% до 1,79 MgO%). Рентгеновская съемка образцов проведена на аппарате Rigaku «MiniFlex II» ($\text{Cu } K_{\alpha}$ – излучение). Съемка проводилась в диапазоне углов от 20° до 110° , скорость движения счетчика 2° в минуту. Определение параметров проводилось методом Ритвельда в программе Topas.

2.2.2. Электронная микроскопия и энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия

Исследования проводили в двух ресурсных центрах СПбГУ: «Геомодель» и «Центр микроскопии и микроанализа».

Сканирующую электронную микроскопию (СЭМ) использовали для исследования микроморфологии кристаллов.

Энергодисперсионную рентгеновскую спектроскопию использовали для определения химического состава минеральных фаз.

В центре «Микроскопии и микроанализа» исследования проводили на настольном растровом электронном микроскопе-микроанализаторе ТМ 3000 (НИТАСНІ, Япония) с

приставкой энергодисперсионного микроанализа OXFORD, а в центре «Геомодель» - сканирующий электронный микроскоп Hitachi S-3400N с приставкой для микроанализа Oxford Instruments X-Max 20.

Параметры съемки энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии: ускоряющее напряжение = 20 кВ, ток пучка = 1 нА, время сбора данных = 30 с (исключая «мертвое время»). Определялись следующие элементы: кальций, магний, натрий, кремний, алюминий, калий, титан, марганец, железо, сера.

2.2.3. Биологические методы

Идентификация микроорганизмов была выполнена в лаборатории «Низших растений» биологического факультета СПбГУ (руководитель д.б.н. Д.Ю. Власов).

Для исследования видового состава организмов, с помощью биологов было выбрано 4 образца (1, 7, 9, 31) из разных мест отбора. Для идентификации водорослей и цианобактерий проводили прямое микроскопирование проб после их отстаивания в дистиллированной воде на протяжении недели-месяца. Идентификация видов проводилась с использованием световой микроскопии (микроскоп Leica DM 1000). Для определения видового состава цианопрокариот использовали определители (Голлербах и др., 1953; Komárek, Anagnostidis, 1998, 2005). Верификацию видов в соответствии с современной номенклатурой проводили с использованием электронной базы данных AlgaeBase (algaebase.org).

Глава 3. Результаты исследования

3.1. Порошковая рентгенография

По данным рентгенофазового анализа в исследуемых образцах были диагностированы следующие минералы (табл. 6): кальцит (преимущественно магниезиальный), арагонит, кварц, альбит и слюды. Обнаружение кварца, альбита и слюд, скорее всего, связано с материалом подстилающего субстрата или же терригенными зёрнами.

По минеральному составу карбонатной составляющей, исследованные образцы можно разделить на две группы: образцы с кальцитом и арагонитом (преимущественно гажи) (рис. 13а) и образцы с кальцитом (преимущественно травертины) (рис. 13б).

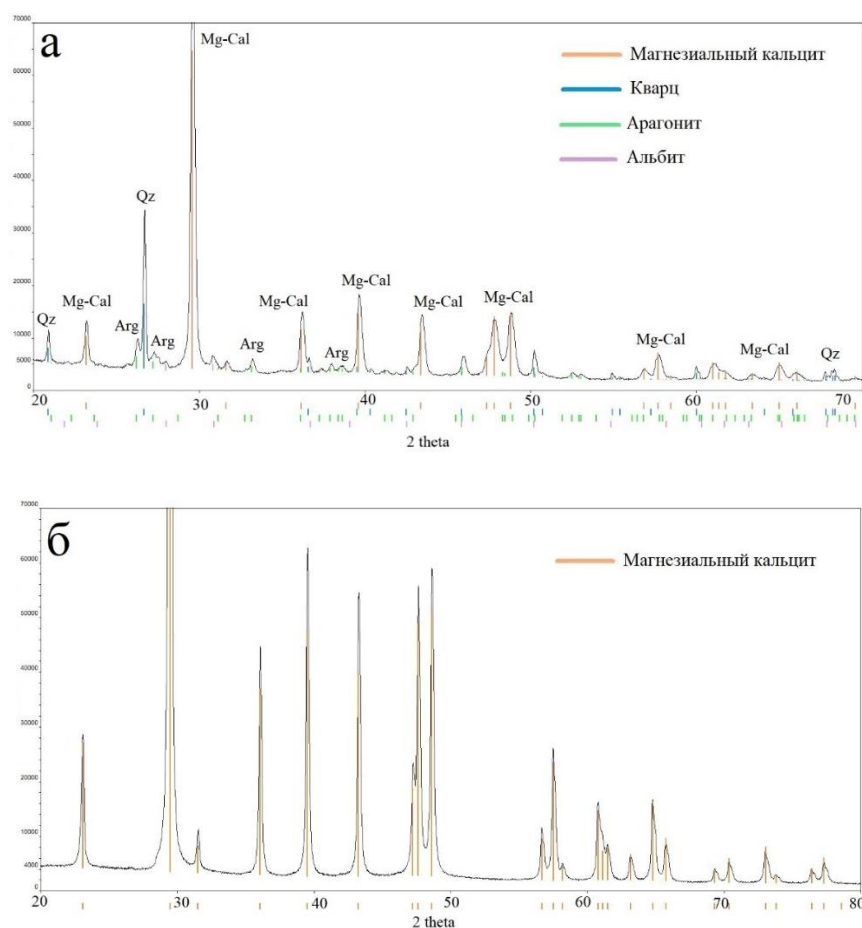


Рисунок 13. Примеры рентгенограмм карбонатных отложений: а - гажа, содержащая магниезиальный кальцит и арагонит (обр. 5), б - травертин, содержащий магниезиальный кальцит (обр. 20). Обозначения: Mg-Cal – магниезиальный кальцит, Arg – арагонит, Ab – альбит, Qz – кварц.

Таблица 6. Минеральный состав образцов.

| № образца* | Результаты РФА | Описание образца | |
|------------|---|------------------|-----------|
| 1 | Магнезиальный кальцит, кварц, арагонит | Гажа | |
| 2 | Магнезиальный кальцит, кварц, альбит, арагонит | | |
| 5 | Магнезиальный кальцит, кварц, арагонит, альбит | | |
| 6 | Рентгеноаморфная фаза, кварц | | |
| 7 | Магнезиальный кальцит, кварц, арагонит, альбит | | |
| 8 | Магнезиальный кальцит, кварц, альбит, слюды, арагонит | | |
| 9 | Магнезиальный кальцит, кварц, арагонит, альбит | | |
| 10 | Магнезиальный кальцит, кварц, альбит | | Травертин |
| 11 | Кальцит, кварц, альбит | | |
| 12 | Магнезиальный кальцит, кварц | | |
| 13 | Кальцит, кварц, альбит | | |
| 14 | Магнезиальный кальцит, кварц | | |
| 15 | Кальцит | | |
| 16 | Кальцит, кварц | | |
| 17 | Магнезиальный кальцит, кварц | | |
| 18 | Кальцит, кварц | | |
| 19 | Магнезиальный кальцит, кварц | | |
| 20 | Магнезиальный кальцит | | |
| 21 | Кальцит, кварц, альбит | | |
| 22 | Кальцит, кварц | | |
| 23 | Магнезиальный кальцит, кварц, альбит | | |
| 24 | Магнезиальный кальцит, арагонит, кварц | Гажа | |
| 25 | Кальцит, кварц, альбит, слюды | Травертин | |
| 26 | Магнезиальный кальцит, кварц | | |
| 27 | Магнезиальный кальцит, кварц | Гажа | |
| 28 | Магнезиальный кальцит, кварц | | |
| 29 | Магнезиальный кальцит, кварц | | |
| 30 | Магнезиальный кальцит | | |
| 31 | Магнезиальный кальцит, арагонит, кварц | | |

Примечание: * - номера соответствуют таблице №1.

Параметры элементарной ячейки исследованных образцов варьируют: a от 4,974 до 4,986, по параметру c от 16,994 до 17,055.

При сравнении экспериментальных и литературных данных выяснилось, что параметры элементарной ячейки у всех образцов больше чем у чистого кальцита (табл. 7).

Таблица 7. Параметры элементарной ячейки шести исследованных образцов.

| № образца* | MgO, масс. % | Mg/Ca | Параметры элементарной ячейки, Å | |
|--------------------|-----------------|-------|-------------------------------------|-----------|
| | | | a | c |
| Bischoff (1983) | 0 | 0 | 4.989(2) | 17.062(5) |
| 22 | 0.39 | 0.011 | 4.986(1) | 17.055(2) |
| 28 | 0.69 | 0.020 | 4.980(3) | 17.023(4) |
| 14 | 0.75 | 0.021 | 4.984(2) | 17.042(1) |
| 31 | 1.05 | 0.030 | 4.979(1) | 17.019(2) |
| 7 | 1.46 | 0.042 | 4.974(3) | 16.994(3) |
| 24 | 1.79 | 0.052 | 4.979(5) | 17.012(4) |

Примечание: * - номера соответствуют таблице №1.

3.2. Сканирующая электронная микроскопия и энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия

Сканирующая электронная микроскопия

Были получены СЭМ - изображения травертинов и гаж. На изображениях травертинов видны, в основном, ромбоэдрические кристаллы (сросшиеся ромбоэдры) (от 4 до 13) (рис. 14а) и пластинки (от 4 до 15 мк) (рис. 14б). На изображениях гаж видны мелкозернистые скопления (размер кристаллов <1 мк) и отдельные ступенчатые и призматические кристаллы (размер кристаллов от 4 до 8 мк) (рис. 14г), а также радиально лучистые агрегаты игольчатых кристаллов (рис. 14в). В совокупности с данными по РФА ромбоэдры и пластинки и мелкозернистые массы образует кальцит, а игольчатые кристаллы арагонит. Также было подтверждено, что определенные по РФА минералы: кварц, альбит и слюды являются терригенными.

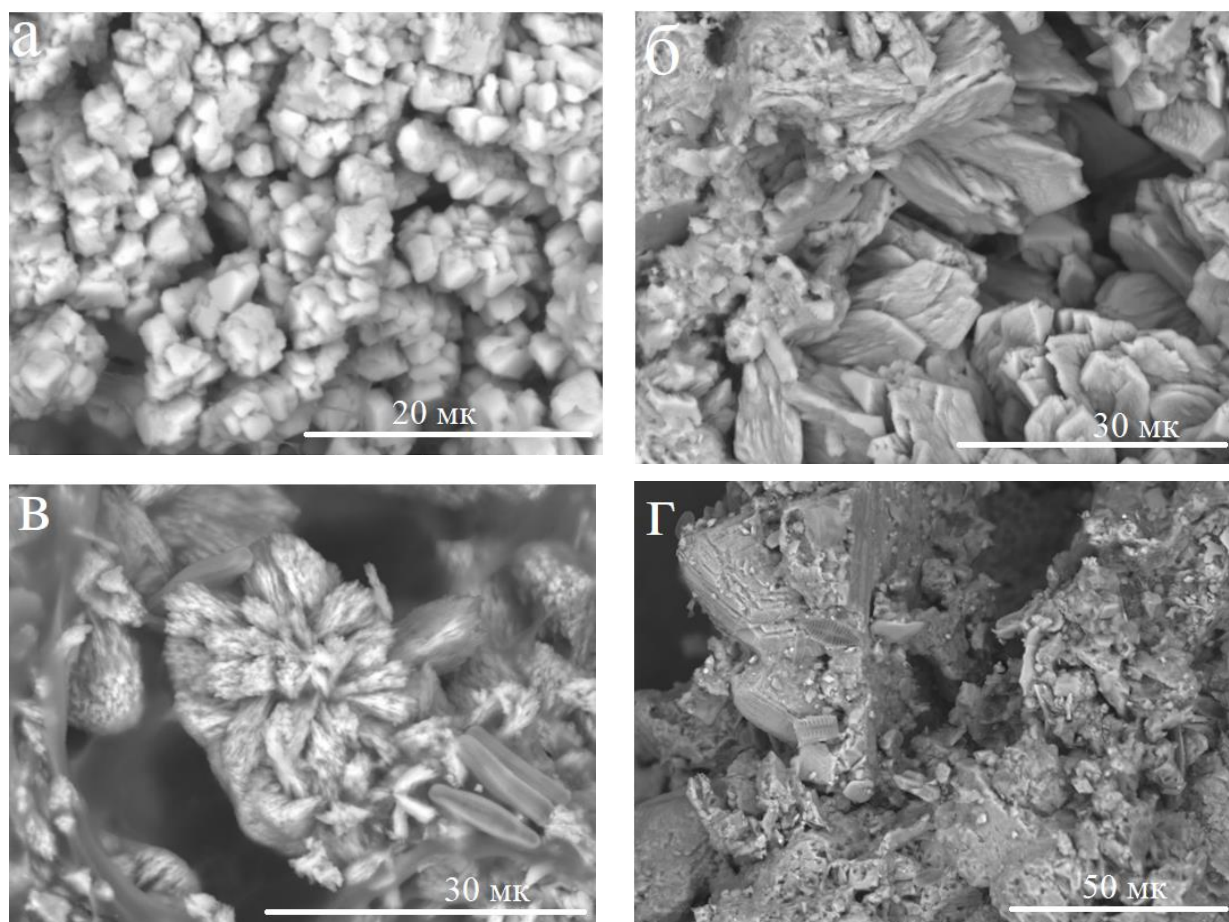


Рисунок 14. Микроморфология кристаллов карбонатов кальция: а – сrostки ромбэдров кальцита (обр. 19), б – пластинчатые кристаллы кальцита (обр. 21), в – радиально лучистые агрегаты арагонита (обр. 24), г – мелкозернистая масса кальцита с отдельными призматическими зернами (обр. 25).

На рисунке №15а можно наблюдать взаимоотношения биоты с минеральной компонентой образцов. На рисунках №15б и №15в показаны скопления диатомовых водорослей разного размера на биологических матах из нитчатых талломов зеленых и сине-зеленых водорослей. А на рисунке №15г можно наблюдать различные виды диатомовых водорослей.

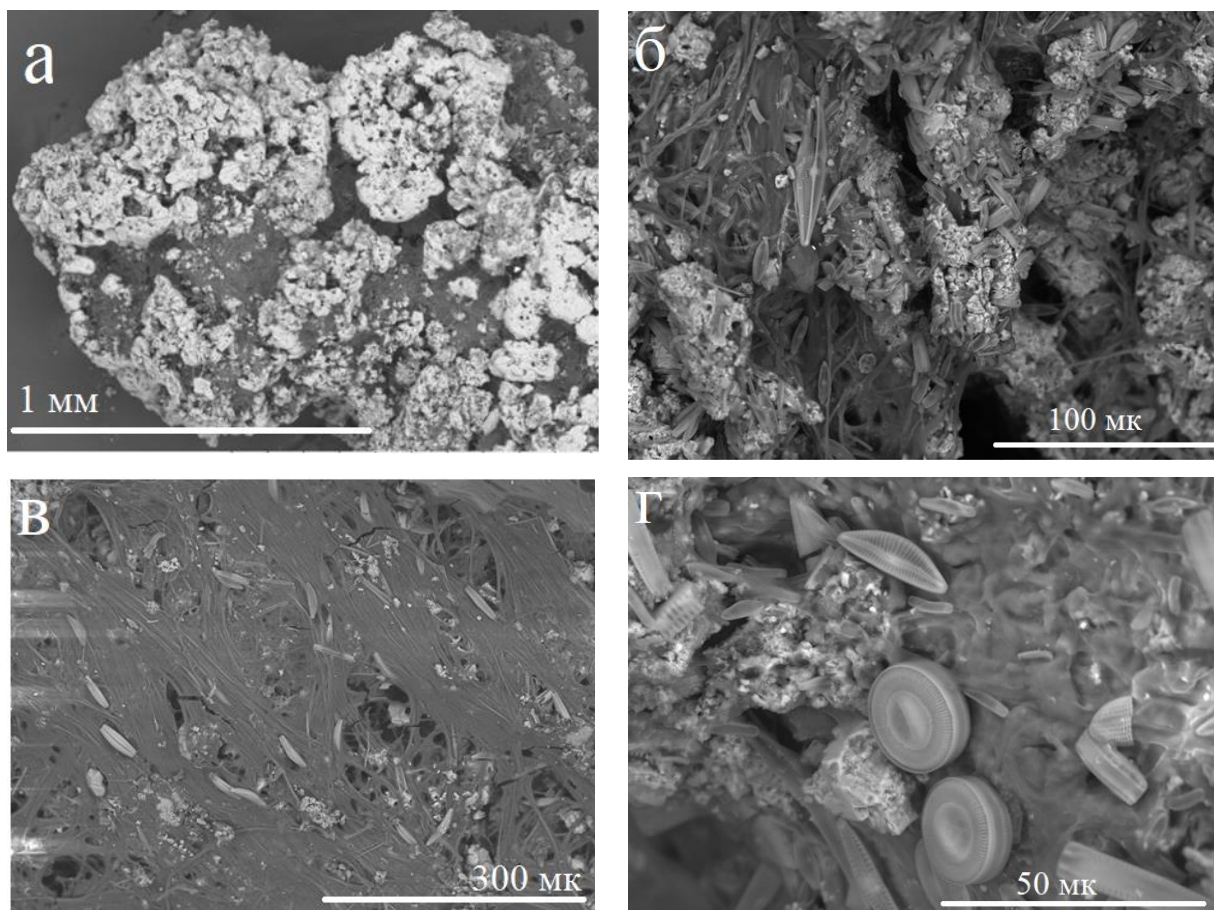


Рисунок 15. Талломы водорослей и цианобактерий современных карбонатных образований водоёмов ЛО: а – из фонтана «Молочница», г. Пушкин (обр. 1), б – из «Сухого пруда», г. Петергоф (обр. 9), в – из р. Ривкузи, д. Гостилицы (обр. 19), г – из лужи около гейзера, д. Корпиково (обр. 31).

Отдельно стоит отметить образец №1, в котором ярко выражена сотовая структура современных карбонатных образований. На рисунке 16 можно видеть результат замещения карбоната кальция талломов водорослей (зеленых и сине-зеленых), а также клетки диатомовых водорослей.

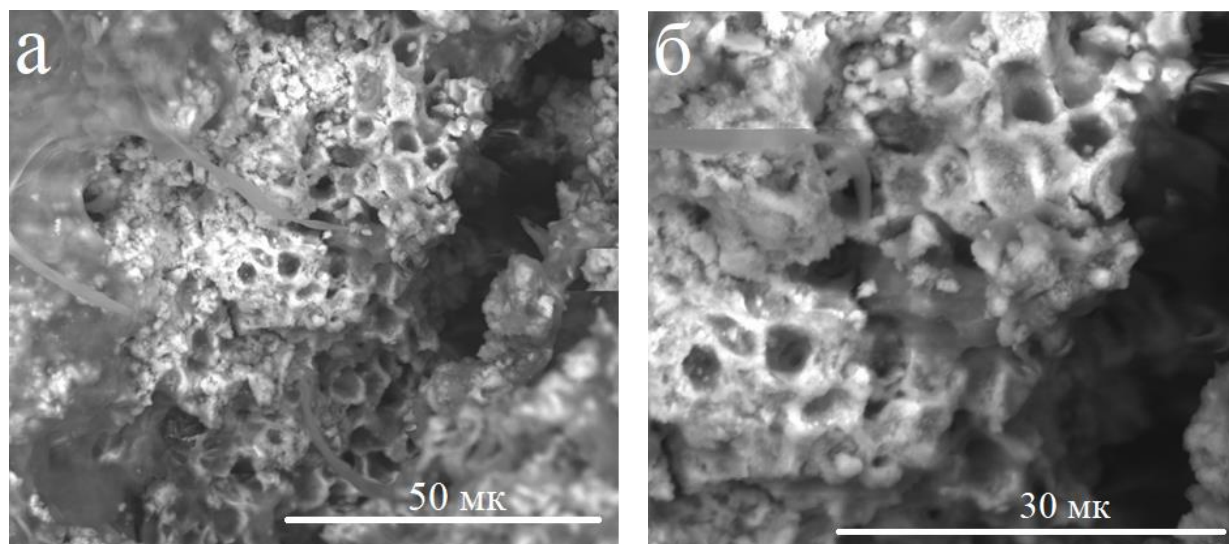


Рисунок 16. Сетчатая структура карбоната кальция: а- общий вид, б – детально (обр. 1).

Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия

По данным энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии было установлено, что травертины и гажи в основном состоят из карбоната кальция (46,98 – 52,8 CaO масс. %) с небольшой примесью магния (0,39 – 1,79 MgO масс. %) (0,013 – 0,052 Mg/Ca) (табл. 8). Также были определены следующие элементы: кремний, алюминий, железо и натрий, что в связке с данными по РФА и СЭМ дает основания полагать, что эти элементы связаны с терригенными зёрнами других минералов (кварц, альбит, слюды).

Таблица 8. Результаты энергодисперсионного элементного анализа карбонатных образований.

| № обр.* | Ср. зн. / Вариация | MgO. масс. % | CaO. масс. % | Mg/Ca |
|---------|-----------------------|-----------------|-----------------|-------|
| 1 | Ср. зн. | 1.13 | 47.63 | 0.032 |
| | Вариация | 1 – 1.36 | 48.65 – 51.32 | |
| 2 | Ср. зн. | 1.13 | 50.77 | 0.031 |
| | Вариация | 1.02 – 1.33 | 49 – 51.29 | |
| 4 | Ср. зн. | 0.91 | 50.59 | 0.025 |
| | Вариация | 0.53 – 1.2 | 49.86 – 51.08 | |
| 7 | Ср. зн. | 1.46 | 48.51 | 0.042 |
| | Вариация | 1.3 – 1.54 | 48.05 – 49.22 | |
| 8 | Ср. зн. | 1.36 | 49.03 | 0.039 |
| | Вариация | 0.98 – 1.71 | 47.95 – 49.86 | |
| 9 | Ср. зн. | 1.20 | 47.88 | 0.035 |
| | Вариация | 1.08 – 1.36 | 46.98 – 50.15 | |
| 10 | Ср. зн. | 0.60 | 49.46 | 0.017 |
| | Вариация | 0.51 – 0.84 | 48.65 – 50.24 | |
| 11 | Ср. зн. | 0.54 | 50.07 | 0.015 |
| | Вариация | 0.49 – 0.84 | 49.77 – 50.27 | |
| 12 | Ср. зн. | 0.61 | 49.71 | 0.017 |
| | Вариация | 0.45 – 0.90 | 48.74 – 51.93 | |
| 13 | Ср. зн. | 0.46 | 49.64 | 0.013 |
| | Вариация | 0.39 – 0.51 | 48.01 – 51.16 | |
| 14 | Ср. зн. | 0.75 | 48.88 | 0.021 |
| | Вариация | 0.71 – 0.86 | 47.39 – 50.32 | |
| 15 | Ср. зн. | 0.57 | 49.88 | 0.016 |
| | Вариация | 0.44 – 0.73 | 48.38051.47 | |
| 16 | Ср. зн. | 0.87 | 49.43 | 0.025 |
| | Вариация | 0.48 – 1.27 | 48.5 – 50.15 | |
| 17 | Ср. зн. | 0.70 | 49.91 | 0.02 |
| | Вариация | 0.60 – 0.89 | 49.05 – 50.37 | |
| 18 | Ср. зн. | 0.50 | 50.42 | 0.014 |
| | Вариация | 0.44 – 0.55 | 49.00 – 51.78 | |
| 19 | Ср. зн. | 0.74 | 49.70 | 0.021 |
| | Вариация | 0.56 – 0.91 | 48.93 – 50.22 | |
| 20 | Ср. зн. | 0.83 | 49.39 | 0.023 |
| | Вариация | 0.68 – 1.19 | 49.02 – 50.22 | |
| 21 | Ср. зн. | 0.50 | 49.45 | 0.014 |
| | Вариация | 0.37 – 0.59 | 48.30 – 50.49 | |
| 22 | Ср. зн. | 0.39 | 50.31 | 0.011 |
| | Вариация | 0.32 – 0.51 | 49.39 – 51.09 | |
| 23 | Ср. зн. | 0.55 | 50.23 | 0.015 |
| | Вариация | 0.53 – 0.56 | 49.64 – 50.66 | |
| 24 | Ср. зн. | 1.79 | 47.70 | 0.052 |
| | Вариация | 1.68 – 1.92 | 46.47 – 48.33 | |
| 25 | Ср. зн. | 0.46 | 48.34 | 0.013 |

| | | | | |
|--|----------|-------------|---------------|--|
| | Вариация | 0.29 – 0.57 | 47.11 – 49.43 | |
|--|----------|-------------|---------------|--|

Таблица №8 (продолжение).

| № обр.* | Ср. зн. / Вариация | MgO. вес. % | CaO. вес. % | Mg/Ca |
|---------|-----------------------|-------------|---------------|-------|
| 26 | Ср. зн. | 0.57 | 49.54 | 0.016 |
| | Вариация | 0.53 – 0.59 | 48.36 – 50.75 | |
| 27 | Ср. зн. | 0.60 | 49.64 | 0.017 |
| | Вариация | 0.46 – 0.97 | 48.86 – 50.24 | |
| 28 | Ср. зн. | 0.69 | 49.01 | 0.02 |
| | Вариация | 0.67 – 0.71 | 48.08 – 49.39 | |
| 29 | Ср. зн. | 0.77 | 49.87 | 0.021 |
| | Вариация | 0.51 – 1.09 | 49.22 – 50.64 | |
| 30 | Ср. зн. | 0.84 | 49.57 | 0.024 |
| | Вариация | 0.71-0.95 | 48.64 – 49.95 | |
| 31 | Ср. зн. | 1.00 | 49.00 | 0.028 |
| | Вариация | 0.84 – 1.3 | 48.45 – 49.46 | |

Примечание: * - номера соответствуют таблице №1.

3.3. Биологические методы

В результате оценки видового состава микроорганизмов в исследуемых карбонатных образованиях (обр. 1, 7, 9 и 31) было выявлено 30 таксонов цианобактерий, 5 таксонов диатомовых водорослей и 3 таксонов зеленых водорослей (табл. 9). Самым широко представленным видом является род *Phormidium*. Данный род вместе с другими (в основном нитчатыми цианобактериями) составляет основу рассматриваемых биопленок.

Таблица 9. Видовой состав цианобактерий и водорослей исследованных образцов.

| № обр.* | Отдел | Род | Таксон |
|------------|---|----------------|---|
| 1 | Cyanobacteria (сине-зеленые водоросли) | Calothrix | Calothrix sp. |
| | | Microcoleus | Microcoleus subtorulosus Gomont ex Gomont |
| | | Spirulina | Spirulina laxa G.M.Smith |
| | | Synechocystis | Synechocystis salina Wislouch |
| | | Trichocoleus | Trichocoleus sociatus (West & G.S.West) Anagnostidis |
| | Chlorophyta (зеленые водоросли) | Ulothrix | Ulothrix sp. |
| 7 | Cyanobacteria (сине-зеленые водоросли) | Dichothrix | Dichothrix baueriana Bornet & Flahault |
| | | Eucapsis | Eucapsis minor (Skuja) Elenkin |
| | | Gloeocapsa | Gloeocapsa calcarea Tilden |
| | | Gloeocapsopsis | Gloeocapsopsis crepidinum (Thuret) Geitler ex Komárek |
| | | Gloeocapsa | Gloeocapsa atrata Kützing, nom. illeg. |
| | | Gloeocapsa | Gloeocapsa punctata Näg. ampl. Hollerb. |
| | | Leptobasis | Leptobasis sp. |
| | | Leptolyngbya | Leptolyngbya laminosa (Gomont ex Gomont) Anagnostidis & Komárek |
| | | Leptolyngbya | Leptolyngbya spp. |
| | | Microcoleus | Microcoleus vaginatus Gomont ex Gomont |
| | | Microcystis | Microcystis pulverea (H.C.Wood) Forti |
| | | Nostoc | Nostoc punctiforme Hariot |
| | | Phormidium | Phormidium irriguum (Kützing ex Gomont) Anagnostidis & Komárek |
| | | Oscillatoria | Oscillatoria tenuis C.Agardh ex Gomont |
| Phormidium | Phormidium boryanum (Bory ex Gomont) Anagnostidis & Komárek | | |

Продолжение таблицы №9.

| № обр. | Отдел | Род | Таксон |
|-----------|--|----------------|---|
| 7 | Cyanobacteria (сине-зеленые водоросли) | Phormidium | Phormidium chalybeum (Mertens ex Gomont) Anagnostidis & Komárek |
| | | Kamptonema | Kamptonema jasorvense (Vouk) Strunecký, Komárek & J.Smarda |
| | | Phormidium | Phormidium terebriforme (C.Agardh ex Gomont) Anagnostidis & Komárek |
| | | Phormidium | Phormidium corium Gomont ex Gomont |
| | | Phormidium | Phormidium papyraceum Gomont ex Gomont |
| | | Phormidium | Phormidium tergestinum (Rabenhorst ex Gomont) Anagnostidis & Komárek |
| | Schizothrix | Schizothrix sp | |
| | Chlorophyta (зеленые водоросли) | Scenedesmus | Scenedesmus sp. |
| Chlorella | | Chlorella sp. | |
| 9 | Bacillariophyta (диатомовые водоросли) | Fragillaria | Fragillaria sp. |
| | | Gomphonema | Gomphonema sp. |
| | | Navicula | Navicula sp. |
| | | Pinnularia | Pinnularia spp. |
| | Cyanobacteria (сине-зеленые водоросли) | Schizothrix | Schizothrix lampii Gomont ex Geitler |
| 31 | Cyanobacteria (сине-зеленые водоросли) | Calothrix | Calothrix minima Frémy |
| | | Phormidium | Phormidium irriguum (Kützing ex Gomont) Anagnostidis & Komárek |
| | | Rivularia | Rivularia sp. |
| | Bacillariophyta (диатомовые водоросли) | Cymbella | Cymbella sp. |
| | | Pinnularia | Pinnularia spp. |

Примечание: * - номера соответствуют таблице №1.

Глава 4. Обсуждение результатов

Современные карбонатные отложения (травертины и гаж) были обнаружены в водных источниках юга Ленинградской области (г. Петергоф, г. Гатчина, г. Пушкин, д. Оржицы) в местах, в которых ранее были зафиксированы различные разрывные нарушения (Никитин 2015). В деревне Корпиково карбонатные образования находятся в зоне оперяющих складок (Бейкер, Никитин, 2013). Во всех местах отбора в воде фиксируется повышенное содержание кальция (от 100 мг/л до 1 г/л) и магния (от 80 мг/л до 260 мг/л) (vodabur.ru). Величина рН воды варьирует от 7 до 9. Гидродинамический режим был двух типов: проточная вода и стоячая вода. (табл. 5)



Рисунок 17. Места отбора образцов – красные звезды; Разрывные нарушения – красный пунктир, оперяющие складки – синий пунктир (vodabur.ru; Никитин 2015).

Результаты наших исследований показали, что минеральный состав карбонатных отложений представлен магнием содержащим кальцитом и, в ряде случаев, арагонитом (табл. 6). Также стоит отметить, что соединений магния и гидрокарбонатов кальция (в т.ч. моногидрокальцита) обнаружено не было, что говорит о более бедном минеральном составе изученных карбонатных отложений, по сравнению с обнаруженными ранее отложениями на фонтанах Петергофа.

Содержание магния в отложениях по данным микронзондового анализа варьирует от 0,39 до 1,79 MgO масс. % (0,013 – 0,052 Mg/Ca) (табл. 8). Арагонит фиксируется только в образцах гаж в стоячей воде (пруды, запрудки и т.д.) при содержании магния в ≥ 1 масс. MgO

% ($Mg/Ca \geq 0,03$) (рис.18), то есть в условиях, которые ведут к увеличению содержания магния в воде. Отсутствие среди исследованных образцов травертинов, содержащих арагонит, вероятно связано с методикой пробоотбора (все образцы были отобраны с дневной поверхности). В литературе описано большое количество травертинов, содержащих арагонит (см. главу №).

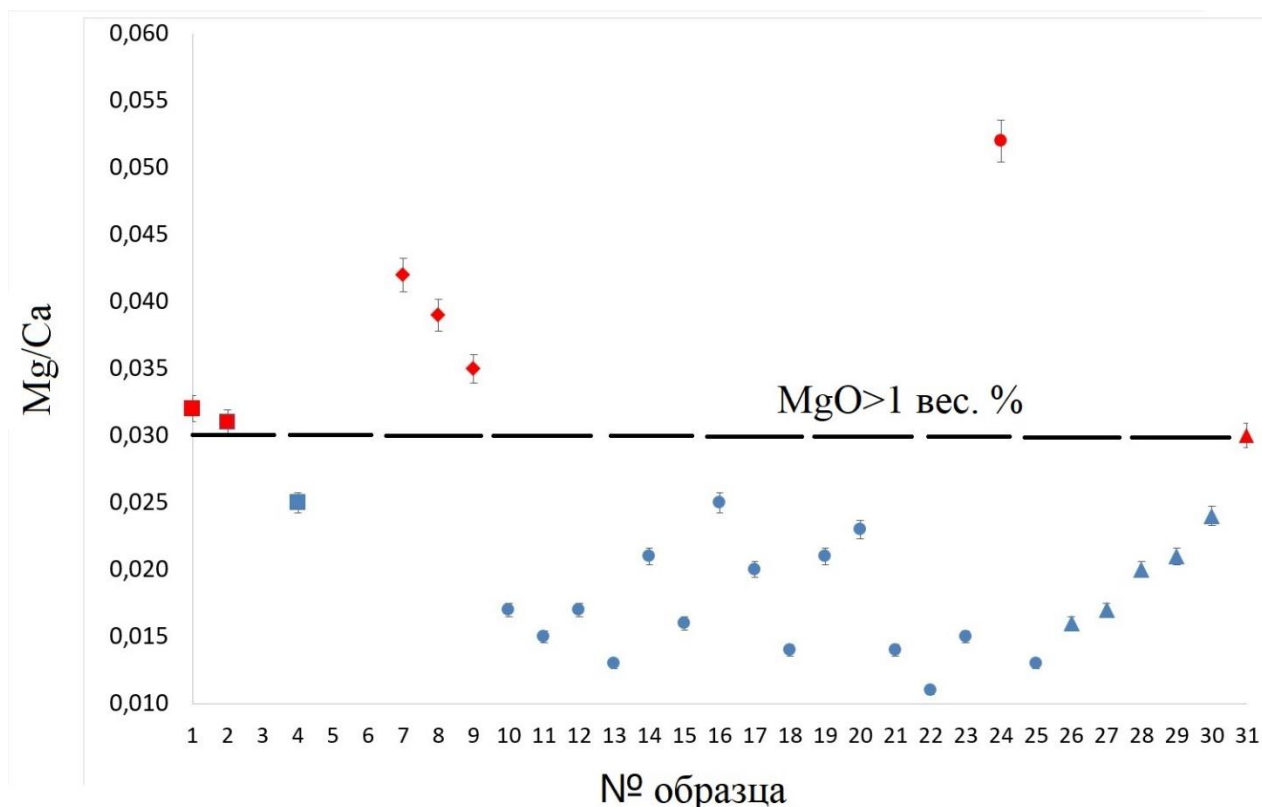


Рисунок 18. Фазовый состав исследованных образцов с различным содержанием магния. Обозначения: красный цвет – арагонит, синий цвет – кальцит, квадраты – г. Пушкин, ромбики – г. Петергоф, кружки – д. Оржицы, треугольники – д. Корпиково; Черный пунктир – граница кристаллизации арагонита.

Известно, что при вхождении магния в кальцит параметры a и c уменьшаются (ионный радиус кальция – $1,00 \text{ \AA}$, ионный радиус магния – $0,72 \text{ \AA}$) (Shannon 1976). Определенные нами параметры элементарной ячейки кальцита травертинов и гаж Ленинградской области (табл. 10) хорошо ложатся на линейные зависимости, построенные по литературным данным (табл. 3), которые характеризуют уменьшение параметров a и c ячейки кальцита по мере увеличения содержания магния (рис. 19). Отсюда следует, что ионы магния, присутствующие в карбонатных наложениях, замещают ионы кальция в кальците (не входят в арагонит и не образуют собственные минеральные фазы).

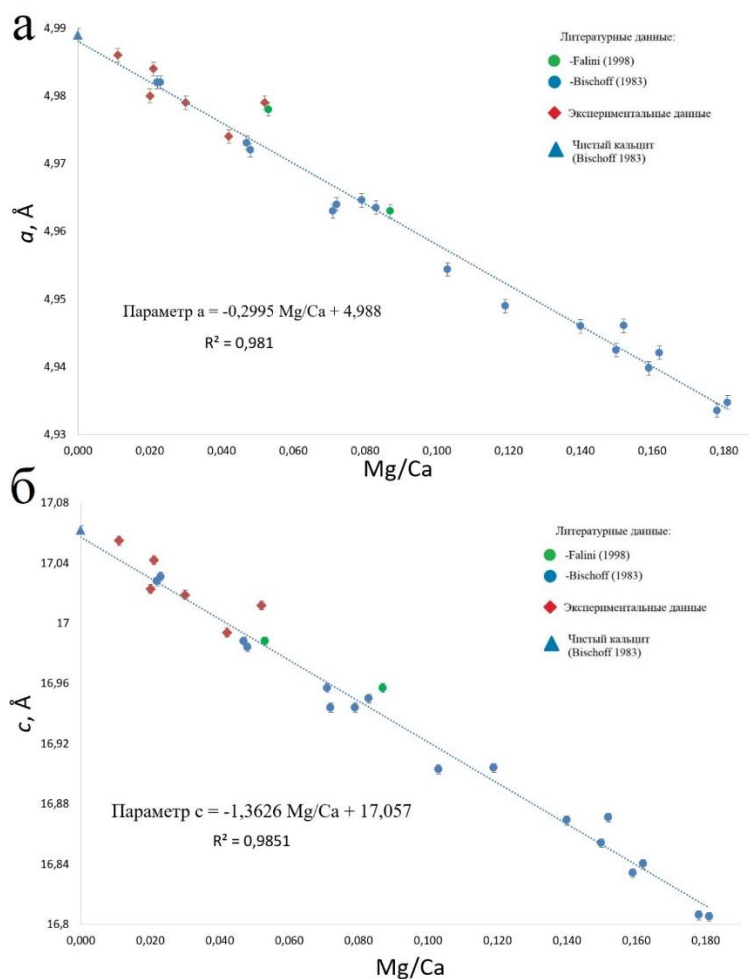


Рисунок 19. Обратная зависимость ПЭЯ кальцита от содержания магния: а – параметр a , б – параметр c .

Как выше было показано (см. раздел 3.2.), кристаллы кальцита в травертинах представлены ромбоэдрами, их сростками и пластинками (размер кристаллов от 4 до 15 мк) (рис. 14а, 14б). В образцах гаж, кальцит чаще всего представлен мелкозернистой массой (размер кристаллов <1 мк) (рис. 14г), а также призматическими кристаллами и ступенчатыми сростками (размер кристаллов от 4 до 8 мк) (рис. 14г). Модельные эксперименты в лаборатории показывают, что при высоких концентрациях магния в кальците не происходит образование ромбоэдрических кристаллов, а появляются различные ступенчатые кристаллы (ступенчатые призмы). Все исследование нами образцы травертинов имеют явные биоморфные структуры (структура мха). В составе отложений были выявлены цианобактерии, диатомовые водоросли и зеленые водоросли (табл. 9). Можно предположить, различия в

морфологии кристаллов природного и синтетического кальцита связаны с вкладом в химизм среды кристаллизации природного кальцита продуктов метаболизма биоты.

Сравнение видового состава биоты травертинов и гаж по результатам наших и литературных исследований (табл. 11), показал их близость.

Таблица 10. Сравнение основного видового состава биоты травертинов и гаж (по нашим и литературным данным).

| Отдел | Травертины (Лит. данные) | Гажи | |
|-------------------------|--|---|--|
| | | Наши данные | Лит. Данные* |
| Цианобактерии | Schizothrix, Dichothrix, Phormidium, Rivularia, Leptolyngbya. | Colothrix, Phormidium, Schizothrix, Dichothrix, Rivularia, Microcoleus, Leptolyngbya. | Colothrix, Phormidium, Schizothrix, Rivularia, Microcoleus, Leptolyngbya. |
| Диатомовые водоросли | Diatoma, Synedra, Fragillaria, Achnantes, Gomphonema, Navicula. | Fragillaria, Navicula, Pinnularia, Cymbella, Comphonema. | Fragillaria, Navicula, Pinnularia, Cymbella, Comphonema. |
| Зеленые водоросли | Chlorotilium, Oocardium, Ulothrix. | Ulothrix, Scenedesmus, Chlorella. | Ulothrix, Scenedesmus, Chlorella. |

Примечание: литературные источники (Nga Chang-Chai 2006; Golubic 2008; Колокольцев 2014; Pentecost 2005).

Интересно отметить, что большинство выявленных видов обладает слизистым чехлом, но при этом минеральные частицы были зафиксированы нами только на поверхности нитчатых талломов цианобактерии - *Dichothrix baueriana* (рис. 20). На чехлах видов *Calothrix sp.* и *Rivularia sp.* минеральные частицы обнаружены не были (рис. 22). Это позволяет предположить, что продукты метаболизма *Dichothrix baueriana* способствуют созданию

благоприятных условий для нуклеации и последующего роста кристаллов карбонатов кальция.

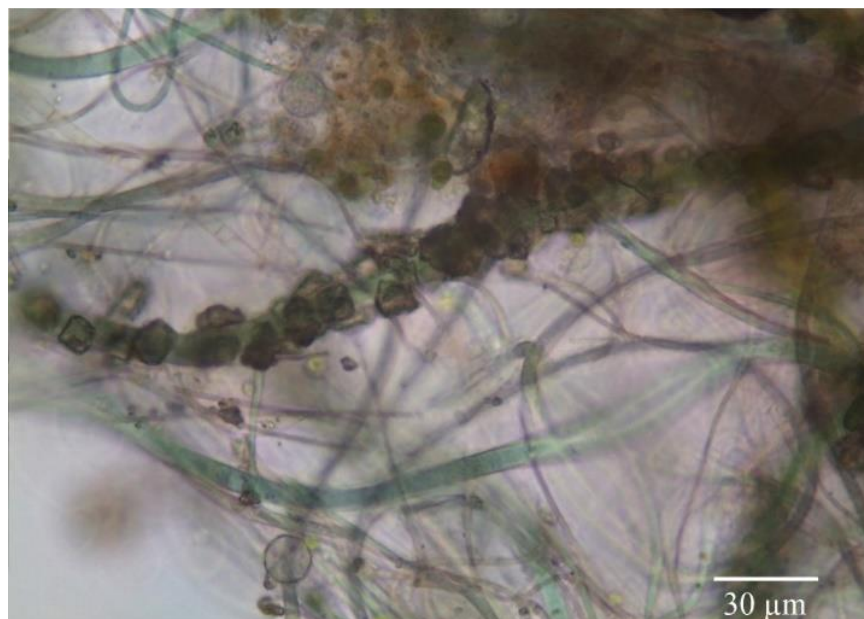


Рисунок 20. Кристаллиты карбонатов кальция на поверхности слизистых чехлов нитчатых талломов *Dichothrix baueriana*, образец с железной детали на дне Ольгинского канала в Петергофе (образец 7).

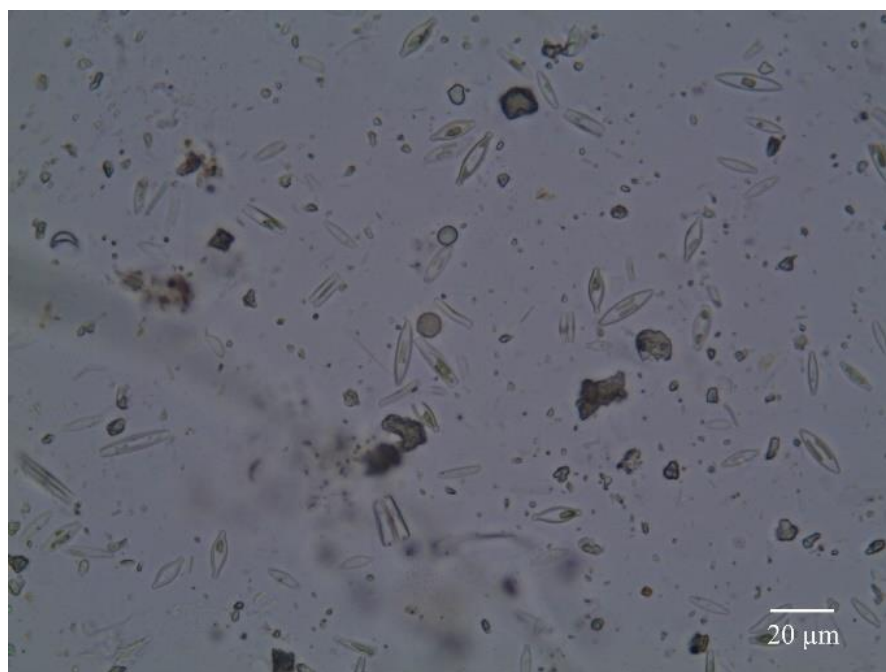


Рисунок 21. Различные виды диатомовых водорослей (отдел *Bacillariophyta*), образец со дна Сухого пруда в Петергофе (обр. 9).

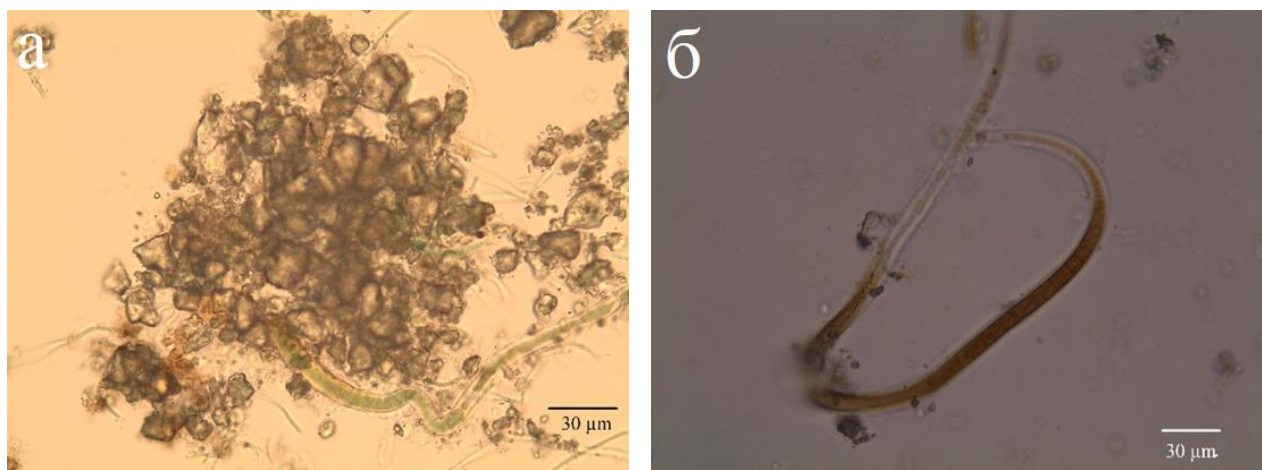


Рисунок 22. Представители цианобактерий: а – *Calothrix sp.* (обр. 1), б - *Rivularia sp.* (обр. 31).

В целом, результаты исследования показали, что травертины Ленинградской области формируются под действием комплекса абиогенных и биогенных факторов при pH воды 8-9.

Приуроченность травертиногенеза к разрывным нарушениям свидетельствует о большой роли эндогенных флюидов в насыщении водной среды, в которой идет современное карбонатообразование, углекислым газом и ионами магния.

Биоморфные структуры исследованных травертинов, наряду с данными по видовому составу цианобактерий и водорослей исследованных гаж, указывают на существенный вклад биогенных факторов в травертиногенез (в частности, влияют на морфологию кристаллов). По нашим данным, продукты метаболизма цианобактерии - *Dichothrix baueriana* способствует созданию благоприятных условий для нуклеации и последующего роста кристаллов карбонатов кальция.

Нами определена граница содержания магния в карбонатных осадках, после которой наряду с кальцитом начинается кристаллизация арагонита ($MgO \geq 1$ масс. %). Следует подчеркнуть, что арагонит был определен только в образцах гаж, отобранных в условиях застойных вод. Скорее всего, это обусловлено именно застойными водными условиями, которые ведут к увеличению содержания в воде магния.

Было установлено, что ионы магния, присутствующие в осадке, замещают ионы кальция в кальците, а не входят в арагонит и не образуют собственные минеральные фазы.

В ходе наших исследований карбонатных образований в водной системе Петергофа, питающей фонтаны, не было обнаружено ни соединений магния, ни моногидрокальцита. Следовательно, условия карбонатообразования (химизм среды кристаллизации) в водной системе Петергофа, питающей фонтаны, существенно отличаются от реализующихся на самих

фонтанах. Возможно это связано с отсутствием на фонтанах Петергофа биоты (цианобектрий, диатомовых и зеленых водорослей), которая очень развита в водоподводящей системе. Важно отметить, что в карбонатных образованиях на фонтанах Петергофа наблюдалось несколько большее содержание магния (до 5 масс. % MgO) (Vereshagin 2017), чем в карбонатных образованиях в водной системе Петергофа (до 1,79 масс. % MgO). Из этого можно предположить, что таких содержаний магния (до 1,79 масс. %) недостаточно для образования моногидрокарбоната, не говоря уж о собственных соединениях магния, требующих куда более высокие его концентрации.

Таким образом, основными факторами травертиногенеза в Ленинградской области являются:

- Наличие разрывных нарушений, благодаря которым водная среда насыщается ионами CO_3^{2-} , Ca^{2+} и Mg^{2+} и становится щелочной (pH 8-9)
- Развитие специфической биоты (цианобактерий, диатомовых и зеленых водорослей), продукты метаболизма которой существенно влияют на химизм среды, создают необходимые условия для нуклеации и роста кристаллов карбонатов кальция, влияют на их морфологии и способствуют преобразованию рыхлых осадков в травертины.

Заключение

Основные результаты работы сводятся к следующему.

1 - Изучен элементный и минеральный состав современных карбонатных образований в Ленинградской области

- Во всех образцах обнаружен магний-содержащий кальцит (от 0,39 до 1,79 масс. % MgO), а при содержании MgO ≥ 1 масс. % дополнительно арагонит.

Показано, что магний изоморфно замещает кальций в кальците;

- Минеральный состав травертинов и гаж водоподводящей системы Петергофа, более беден чем на Петергофских фонтанах (отсутствуют соединения магния и моногидрокальцит), что говорит о различных условиях их образования.

2 - Изучен видовой состав биоты современных гаж.

- Обнаружены цианобактерии (28 таксонов), диатомовые водоросли (6 таксонов) и зеленые водоросли (3 таксона);
- Выявлена кристаллизация кальцита на поверхности слизистых чехлов нитчатых талломов цианобактерии - *Dichothrix baueriana*.

3 - Подтверждено, что травертины Ленинградской области формируются под действием комплекса абиогенных и биогенных факторов.

Показано, что основными факторами травертиногенеза в Ленинградской области являются следующие:

- Наличие разрывных нарушений, благодаря которым водная среда насыщается ионами CO_3^{2-} , Ca^{2+} и Mg^{2+} и становится щелочной (рН 8-9);
- Развитие специфической биоты (цианобактерий, диатомовых и зеленых водорослей). Продукты метаболизма цианобактерий и водорослей существенно влияют на химизм водной среды, создают необходимые условия для нуклеации и роста кристаллов карбонатов кальция, влияют на их морфологии и способствуют преобразованию рыхлых осадков в травертины.

Список литературы

1. Бейкер Дж. Л., Никитин М.Ю. (2013): Фундаментальные проблемы квартера, итоги изучения и основные направления дальнейших исследований. – В сборнике VIII Всероссийское совещание по изучению четвертичного периода. Ростов н/Д: Издательство ЮНЦ РАН – С. 61-63.
2. Голлербах М.М., Косинская Е.К., Полянский В.И. (1953): Определить пресноводных водорослей СССР. Синезеленые водоросли. – М., Т. 2. 652 с
3. Колокольцев В.Г., Никитин М.Ю., Ковалевская Е.О. (2014): Современные травертины в районе Санкт-Петербурга. – Журнал «Природа», №7, с. 17-29
4. Никитин М. Ю. (2015): Травертиногенез Ижорского плато в голоцене: автореф. дис. канд. географ. наук: 25.00.25. – С.-Петербург. гос. ун-т. – СПб., – 197 с
5. Паффенгольца К. Н. и др. (1978): Геологический словарь в 2-х томах. – М. Недра.
6. Andersson A.J., Mackenzie F.T., Bates N.R. (2008): Life on the margin: implications of ocean acidification on Mg-calcite, high latitude and cold-water marine calcifiers. – *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 373:265–273
7. Arp G., Reimer A., Reitner J (2001): Photosynthesis-induced biofilm calcification and calcium concentrations in phanerozoic oceans. – *Science* 292:1701–1704
8. Bischoff W.D., Bishop F.C., Mackenzie F.T. (1983): Biogenically produced magnesian calcite: inhomogeneities chemical and physical properties comparison with synthetic phases. – *American Mineralogist*, Volume 68, pages 1183-1188
9. Fernandez-Diaz L., Fernandez-Gonzalez A., Prieto M. (2010): The role of sulfate groups in controlling CaCO₃ polymorphism. – *Geochim. et Cosmochim. Acta.*, 74, 6064–6076
10. Folk R.L. (1974): The natural history of crystalline calcium carbonate; effect of magnesium content and salinity. – *J. Sediment. Res.* 44:40–53
11. Freytet P., Verrecchia, E.P. (1998): Freshwater organisms that build stromatolites: a synopsis of biocrystallization by prokaryotic and eukaryotic algae. – *Sedimentology*, 45, 535–563
12. Falini G., Fermani S., Gazzanob M., Ripamonti A. (1998): Structure and morphology of synthetic magnesium calcite. – *J. Mater. Chem.*, 8(4), 1061–1065
13. Golubic S., Violante C., Plenkovic-Moraj A., Grgasovic T. (2008): Travertines and calcareous tufa deposits: an insight into diagenesis. – *Geo. Croatica. Zagreb*, 61/2–3, pp. 363–378
14. Greer H.F., Zhou W., Guo L. (2015): Phase Transformation of Mg-Calcite to Aragonite in Active-forming Hot Spring Travertines. – *Miner Petrol*: 109: 453
15. Goldsmith J.R., Graf D.L., Heard H.C. (1961): Lattice constants of the calcium-magnesium carbonates. – *The Amer. Mineralog.*, vol. 46, 50-60

16. Jin D., Wang F., Yue L. (2011): Phase and morphology evolution of vaterite crystals in water/ethanol binary solvent. – *Cryst. Res. Technol.* 46:140–144
17. Kawano J., Shimobayashi N., Miyake A., Kitamura M. (2009): Precipitation diagram of calcium carbonate polymorphs: its construction and significance. – *J. Phys. Condens. Matter* 21:425102–425107
18. Komarek J., Anagnostidis K. (1998): Cyanoprokaryota 1. Chroococcales. – In: Ettl H., Gärtner G., Heynig H., Mollenhauer D. (eds), *Süßwasserflora von Mitteleuropa* 19/1, p. 548, Gustav Fischer, Jena-StuttgartLübeck-Ulm
19. Komarek J., Anagnostidis K. (2005): Cyanoprokaryota. 2. Oscillatoriales. – In: Büdel B., Krienitz L., Gärtner G. & Schagerl M. (eds), *Süßwasserflora von Mitteleuropa* 19/2, p. 759, Elsevier/Spektrum, Heidelberg
20. Lose E., Wilson R.M., Seshadri R., Meldrum F.C. (2003): The role of magnesium in stabilizing amorphous calcium carbonate and controlling calcite morphologies. – *J. Cryst. Growth* 254:206–218
21. Mackenzie F.T., Bischoff W.D., Bishop F.C., Loijens M., Schoonmaker J., Wollast R. (1983): Magnesium calcites; low temperature occurrence, solubility and solid state behaviour. – *Rev. Mineral Geochem.* 11:97–144
22. Merz-preiss M., Riding R. (1999): Cyanobacterial tufa calcification in two freshwater streams: ambient environment, chemical thresholds and biological processes. – *Sediment. Geol.*, 126, 103–124.
23. Nga C.C., Huang W.C., Chang C.C., Tzeng W.S., Chen T.W., Liu Y.S., Shyu Y.T. (2006): Tufa microbial diversity revealed by 16S rRNA cloning in Taroko National Park, Taiwan. – *Soil Biology & Biochemistry* 38, pp. 342–348
24. Nielsen L.C., De Yoreo J.J., De Paolo D.J. (2013): General model for calcite growth kinetics in the presence of impurity ions. – *Geochim. Cosmochim. Acta.* 115:100–114
25. Pentecost A., Viles H. A. (1994): Review and Reassessment of Travertine Classification. – *Géographie physique et Quaternaire*, vol. 48, №3, pp. 305-314
26. Pentecost, A. (2005): *Travertine*. – Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (446 pp.)
27. Shannon R. D. (1976): Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. – *Acta Cryst.*, A32, 751
28. Vereshchagin O.S., Frank-Kamenetskaya O.V., Shumilova K.V., Khadeeva N.Yu. (2018): Carbonate sediments on decorative fountains in Peterhof, Russia. – *Environmental Earth Sciences*. - 77:56
29. Vu B., Chen M., Crawford R.J., Ivanova E.P. (2009): Bacterial extracellular polysaccharides involved in biofilm formation. – *Molecules* 14:2535–2554

30. Zhang, D., Zhang D., Zhu Y., Cheng X. (2001): Physical mechanisms of river waterfall tufa (travertine) formation. – J. Sediment. Res., 71, 205–216
31. Проект Института минералогии имени Хадсона, некоммерческой организации 501 (с) (3). - <https://www.mindat.org/>
32. ООО «Химбур» - Буровая гидрогеологическая научно-производственная компания. - <http://www.vodabur.ru/>
33. Missouri university of science and technology. - <http://www.mst.edu/>
34. AlgaeBase is a global algal database of taxonomic, nomenclatural and distributional information. - <http://www.algaebase.org/>
35. Geology and Earth Science News and Information. - <https://geology.com/>