

ПРАВИТЕЛЬСТВО РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ» (СПбГУ)

Институт Наук о Земле

БОРИСОВА Екатерина Андреевна

Выпускная квалификационная работа

**Минералогия и геохимия железомарганцевых конкреций
Финского залива, Балтийское море**

Основная образовательная программа магистратуры
по направлению 05.04.01 «Геология»

Научный руководитель: д. г-м. н.,
профессор. Брусницын Алексей Ильич



« 10 » мая 2020г.

Санкт-Петербург

2020

Аннотация

Железомарганцевые конкреции на дне Балтийского моря довольно широко распространены и известны больше ста лет. Много работ были посвящены их морфологическому описанию, минеральному и химическому составу, но эти аспекты требуют дальнейшего изучения. Происхождение железомарганцевых конкреций в Балтийском море также вызывает много вопросов. В этой работе с помощью современных методов исследованы минеральный и химический состав конкреций Финского залива, описана их морфология, а также на основе геохимических данных определен их генезис. Образцы для исследования представлены коллекцией минералогического музея Санкт-Петербургского государственного университета, поэтому при исследовании была сделана попытка ограничить использование разрушающих методов. Впервые при изучении внутреннего строения конкреций был использован метод рентгеновской томографии, который дал хорошие результаты.

Annotation

Ferromanganese nodules are quite widespread on the bottom of the Baltic sea and have been known for more than a hundred years. Many works have been devoted to their morphological description, mineral and chemical composition, but these aspects require further study. The origin of ferromanganese nodules in the Baltic sea also raises many questions. In this work the mineral and chemical composition of nodules in the Gulf of Finland was studied with modern methods, their morphology was described, and their genesis was determined based on geochemical data. The samples for the study are presented by the collection of the mineralogical Museum of Saint Petersburg state University, so the study attempted to limit the use of destructive methods. Computer microtomography was used to study the inner structure of nodules for the first time and it gave good results.

Оглавление

Введение	4
Методы исследования	5
Литературный обзор.....	7
Глава 1. Общие сведения	9
1.1. Физико-географическое положение.....	9
1.2. Геологическое строение территории	10
Глава 2. Морфология железомарганцевых конкреций	16
Глава 3. Минеральный состав	24
Глава 4. Химический состав конкреций.....	28
Выводы	37
Список литературы.....	38

Введение

Железомарганцевые конкреции, широко распространенные на дне Балтийского моря, впервые были обнаружены в конце XIX века (Grewingk K, 1884). Геохимические исследования осадков были начаты в начале XX века. Самойлов Я. В и Титов А.Г (1922) впервые опубликовали сведения о распространении железомарганцевых конкреции и данные об их составе. С 1924 по 1930 гг. в ходе геологической экспедиции под руководством С. Гриппенберг было дано морфологическое описание конкреций и изучен их химический состав (Gripenberg S, 1934). В дальнейшем исследование железомарганцевых конкреций Балтийского моря проводилось многими исследователями. Так, Варенцов И. М (1975, 1977), Bostrom K. (1982), Батурин Г. Н. (1988) и Горшков А. И. (1993) изучали минеральный и химический составы конкреций. По данным последнего конкреции состоят из Mn-ферроксигита, бернессита, протоферригидрита, тодорокита, безжелезистого вернадита, редко встречается гётит.

Ануфриев Г. С. и Болтенков Б. С. (2007) привели данные о химическом составе конкреций, а также изучили изотопный состав гелия в них. На основании последнего авторами была рассчитана скорость роста конкреций, которая составила около 8-9 мм/тыс. лет.

Батурин Г. Н. (2009) опубликовал данные о накоплении макро- и микроэлементов в железомарганцевых конкрециях Финского залива. Автор установил, что наряду с железом и марганцем в конкрециях накапливаются такие элементы, как P, Ca, Sr, Ba, Mo, Co, Zn, Ni, As, Pb, Sb, Tl, U, W, Y, Ga.

Несколько работ были посвящены экологическому аспекту конкрециеобразования в Финском заливе (Жамойда, Григорьев, 2005), а также способности конкреций к накоплению фосфора (Опекунов и др., 2014).

Несмотря на достаточно большое количество работ посвященных описанию железомарганцевых конкреций Финского залива, некоторые вопросы касаются минералогического, микроэлементного составов и генезиса остаются нерешенными. В этой работе сделана попытка частично решить эти вопросы. Для этого была изучена морфология конкреций, их внутреннее строение и минеральный и химический состав. Больше всего затруднений вызывает изучение именно внутреннего строения, так как балтийские конкреции, в отличие от глубоководных, довольно хрупки. Рентгеновская микротомография позволяет без разрушения объекта получить представление о его структуре, поэтому этот метод и был выбран как основной для изучения внутреннего строения конкреций. Ещё одним преимуществом метода является то, что исследуемый объект не требует никакой предварительной подготовки. Ранее рентгеновская микротомография при изучении железомарганцевых конкреций не применялась.

Материалом для настоящей работы послужила коллекция железомарганцевых конкреций, хранящаяся в минералогическом музее Санкт-Петербургского государственного университета. Материал был собран сотрудником «ВНИИ Океангеология им. О. С. Грамберга» Соколовым Г. в 2000х гг. в Финском заливе на меридиане о. Гогланд с глубин 25-80 м. Полученные в ходе работы данные представляют собой научный интерес.

Автор благодарит Брусницына А. И. за руководство и помощь в написании работы, сотрудников ресурсного центра «Рентгендифракционные методы исследования» Крючкову Л. Ю. и Платонову Н. В, сотрудника ресурсного центра «Центр микроскопии и микроанализа» Янсон С. Ю. за помощь в проведении аналитических работ.

Методы исследования

Для выполнения анализов были использованы конкреции из 2-й, 3-й и 4-й групп (описание групп приведено в главе 1). Образцы из 1-й, 2-й и 3-й групп исследовались методами рентгенофазового анализа микротомографии и в ресурсном центре СПбГУ «Рентгендифракционные методы исследования» (далее РЦ РДМИ), методом рентгенфлуоресцентного анализа в Центральной лаборатории «ВСЕГЕИ» им. А. П. Карпинского, методом ISP-MS в Институте геохимии им. А. П. Виноградова. Образцы из 4-й группы исследовались при помощи микротомографии. Также все образцы из коллекции были исследованы под оптическим микроскопом.

Для рентгенофазового анализа пробы измельчались в агатовой ступке, полученный порошок помещался на предметное стекло, смачивался спиртом и выравнивался. Затем стекло с образцом закреплялось в кювете и помещалось в прибор. Анализ проводился на порошковом дифрактометре Rigaku MiniFlex II в РЦ РДМИ. Перед проведением основной части анализов была проведена подготовительная часть, заключающаяся в выборе излучения между $\text{CoK}\alpha$ и $\text{CuK}\alpha$. При обзорной съемке с шагом $10^\circ/\text{мин}$ на каждом излучении было выяснено, что использование $\text{CuK}\alpha$ предпочтительнее, так как относительная высота пиков получалась больше. Основная часть съемки проводилась при напряжении на рентгеновской трубке 30 kV и силе тока 15 mA. Диапазон сканирования от 3 до 60° с минимальным шагом 0,02. Скорость сканирования сначала была выбрана $4^\circ/\text{мин}$, затем $2^\circ/\text{мин}$ в виду недостаточности разрешения рентгенограммы.

Томография проводилась на настольном рентгеновском микротомографе высокого разрешения SkyScan 1172 в РЦ РДМИ. Трехмерные модели были получены при помощи

программного комплекса CTvox, томографические сечения – при помощи программного комплекса DataViewer.

Оптическая микроскопия – с помощью этого метода были получены фотографии всех конкреций из коллекции. Съемка проводилась оптическим микроскопом Leica в РЦ РДМИ и стереомикроскопом Leica M165 C в РЦ «Микроскопии и микроанализа».

Литературный обзор

Железомарганцевые конкреции Балтийского моря известны больше века и изучались с небольшими перерывами на протяжении всего этого времени.

В 2007 г. была опубликована статья (Ануфриев, Болтенков, 2007), в которой авторы рассчитали скорость роста конкреций Финского залива. По косвенным признакам конкреции Балтийского моря растут быстро и использование радиоактивных изотопов ^{230}Th , ^{231}Pa , ^{234}U , ^{10}Be не представлялось возможным из-за большого периода полураспада. Поэтому авторами был выбран «метод космического трассера» на основе стабильного изотопа ^3He , который попадает в осадки с космической пылью. По расчетам было получено, что скорость роста ЖМК Финского залива составляет около 8-9 мм/тыс. лет. Авторы также отметили, что процесс роста конкреций замедляется при увеличении размера конкреции. Диапазон возрастов ЖМК составляет примерно 800-1500 лет, что позволяет, по мнению авторов, предположить интенсивное образование конкреций и в настоящее время.

Химический состав широко представлен в работах Батурина Г. Н. и Дубинчука В. Т.

В работе, посвященной Рижскому заливу (Батурин, Дубинчук, 2009) были изучены мелкие дробовидные конкреции (1-10 мм). Согласно исследованию авторов железомарганцевая фракция состоит из коллоидного вещества с преобладанием гидроксидов железа над гидроксидами марганца. Среди коллоидной массы встречается и слабокристаллизованные участки. Из минералов железа встречаются феррооксигит в смеси с вернадитом, единичные выделения магнетита. Из марганцевых минералов преобладает вернадит, реже встречаются асболан, тодорокит. Основной химический состав характеризуется высоким содержанием оксида железа (52,8%) и значительно низким содержанием диоксида марганца (11,22%) относительно средних содержаний по Балтийскому морю. Содержания Al, Ti, Ca, Mg не сильно отличаются от среднего по Балтике. Авторами отмечается некоторое обеднение кремнеземом, натрием и калием, обогащение фосфором (до 3% P_2O_5). Авторы впервые определили содержание серы в балтийских конкрециях, которое составило 0,078%, что значительно ниже по сравнению с океанскими (0,5%). Ряд микроэлементов (Ag, Be, Bi, Cd, Li, Nb, Sn, Te, Tl, Y) в составе конкреций Рижского залива и Балтийского моря были определены впервые. Авторы отмечают, что по сравнению с океанскими балтийские конкреции обогащены As, Ga, Rb, а всеми остальными микроэлементами обеднены. Также в этой работе рассмотрены факторы, влияющие на состав конкреций, главными среди которых считаются фациальная обстановка осадконакопления и интенсивность процесса диагенеза.

В работе, посвященной Финскому заливу (Батурин, 2009) на примере 10 пар образцов конкреция/осадок изучалось распределение макро- и микроэлементов в погребенных конкрециях и конкрециях на поверхности дна и вмещающих осадках. При исследовании в конкрециях установлены следующие минеральные фазы: гидрогетит, гетит, бернессит, протоферригидрит, Mn-ферроксигит, вернадит. Автор также отмечает наличие в массе гидроксидов выделения карбонатов кальцит-родохрозит-сидеритового состава. Содержание Fe_2O_3 в среднем составляет 42,8%, MnO_2 – 13,76%, прочих макроэлементов (в %): SiO_2 – 15.64, Al_2O_3 – 4.61, CaO – 1.61, MgO – 0.83, Na_2O – 1.29, K_2O – 1.08, Na_2O – 0.48, P_2O_5 – 3.78, Ba – 0.264, Sr – 0.061. Конкреции с поверхности дна и конкреции, перекрытые осадками различны по составу. Первые обогащены железом, фосфором, никелем, ванадием, свинцом и обеднены марганцем, барием, калием, стронцием, то есть в погребенных конкрециях накапливаются Mn, Ba, Sr, а остальные элементы, в том числе и большинство рудных, в конкрециях на поверхности дна. При анализе микроэлементов автор отметил накопление Mo, Co, As, Ni, Tl, Ga, W, Ba, Sr, Cd, U, Zn. Что касается распределения редкоземельных элементов, то оно мало отличается от среднего содержания в североамериканских сланцах. Таким образом, основным источником РЗЭ является терригенный материал. В этой работе рассматривается и проблема генезиса железомарганцевых конкреций. Отмечается быстрый рост балтийских конкреций, превышающий на 1-2 порядка скорость роста глубоководных конкреций. При исследовании состава поровых вод и условий залегания конкреций было выявлено, что помимо осадков источником вещества могут быть морская вода и взвесь.

Глава 1. Общие сведения

1.1. Физико-географическое положение

Финский залив – крупный залив, располагающийся в восточной части Балтийского моря. Площадь залива составляет 29,5 тыс. км² (российской части - около 11 тыс. км²), протяженность – примерно 420 км (российской части - 140 км), наибольшая ширина (на меридиане о-ва Мощный) – 130 км. Также в состав залива входят пять крупных заливов (губ) второго порядка: Выборгский и Нарвский заливы, Лужская и Копорская губы. На востоке Финский залив замыкается Невской губой, которая в результате строительства комплекса защитных сооружений от наводнения («дамбы») превратилась в природно-техногенную лагуну. Площадь Невской губы достигает 320 км² при длине 25 км и ширине 15 км.

В Восточной части Финского залива в границах Российской Федерации расположено много островов. Наиболее крупные из них – это Котлин, Березовые, Гогланд, Сескар, Мощный, Бол. И Мал. Тютерс. Залив имеет крупные полуострова Киперорт, Кургальский, Сойкинский и Куровицкий. Береговая линия имеет ряд выступов в виде мысов (например Крестовый мыс, мыс Лисий Нос и др.).

Финский залив довольно мелководен, средняя глубина составляет 38 м, максимальная – 121 м (в российской части максимальная глубина зафиксирована к западу от о-ва Гогланд – 105 м). Рельеф дна и берегов залива равнинный, осложненный формами эрозии, денудации и аккумуляции ледникового, водного, ветрового (эолового), биогенного происхождения и формами, связанными с техногенезом (Атлас геологических и эколого-геологических карт Российского сектора Балтийского моря, 2010).

Самая крупная река, впадающая в Финский залив – это Нева. Она и определяет гидрологический режим залива (река приносит за год 83,5 км³ воды (Добровольский, Залогин, 1982). Также большое значение имеют впадающие с южного берега реки Луга и Нарва и Сайменская система каналов на севере. Общая площадь водосбора залива — 420 000 км², однако значительная ее часть приходится на озера, обладающие собственной водосборной системой (например, Ладожское, Онежское, Чудское), что снижает количество осадочного материала, поступающего непосредственно в котловину Финского залива. За счет значительного речного стока соленость в заливе низкая и колеблется от 1 до 3‰.

1.2. Геологическое строение территории

Бассейн Финского залива приурочен к зоне сочленения Балтийского щита и Русской платформы. Кровля протерозойского фундамента полого падает в южном направлении и перекрывается комплексами плитного чехла. (рис. 1.1).

Протерозойский фундамент. На территории Финского залива преобладают породы лахденпохского комплекса. Развита гранат-биотитовые гнейсы и мигматиты по ним, гранито-гнейсы. Фундамент прорывают крупные массивы гранитов рапакиви, сформировавшихся на границе раннего-позднего протерозоя. Они расположены в северной и центральной частях Финского залива. Также представлены структуры сложенные хогландской серией, расположенные в восточной части о. Гогланд. Породы сложены конгломератами, кварцитами, порфиридами и кварцевыми порфирами.

Верхнепротерозойско-палеозойский плитный чехол. Верхний венд, валдайская серия. Осадочный чехол залегает полого-моноклинально со слабым падением к югу и выклинивается в северном направлении. Породы представлены отложениями валдайской серии верхнего венда. Местные стратона редкинского горизонта — старорусская свита, котлинского горизонта — василеостровская и воронковская свиты. Кроме Нарвского залива воронковская свита развита преимущественно на побережье.

Старорусская свита редкинского горизонта представлена залегающими на корях выветривания пенепленизированного фундамента миктитами, песчаниками, аргиллитами и аргиллитоподобными глинами общей мощностью не более 45 м. Породы старорусской свиты перекрываются образованиями гдовских слоев либо четвертичными осадками.

Василеостровская свита котлинского горизонта разделяется на нижнюю и верхнюю подсвиты. В нижней подсвите (гдовские слои) преобладают субаркозовые песчаники и алевролиты. Гдовские слои с размывом залегают на отложениях старорусской свиты, а на отдельных участках на кристаллическом фундаменте. Мощность гдовских слоев 30-50 м. Верхняя подсвита представлена глинами с прослоями алевролитов и небольшими прослоями сидеритовых конкреций. Василеостровские глины практически повсеместно перекрыты четвертичными осадками, а у побережья Нарвского Залива — отложениями воронковской свиты. Воронковская свита представлена пестроцветными тонкослоистыми глинами и алевролитами, мелкозернистыми кварцевыми песками и алевролитами (Вербицкий и др., 2012). Мощность свиты составляет 25—30 м.

На породах воронковской свиты с размывом залегают образования ломоносовской свиты лонтоваского горизонта нижнего кембрия. Свита сложена мелкозернистыми песчаниками,

алевролитами с прослоями глин (Вербицкий и др., 2012). В прибрежной зоне они перекрываются породами сиверской свиты, представленной однородной толщей глин.

Чехол редко осложнен разломами и флексурами, однако наблюдаются слабые изменения угла наклона моноклинали.

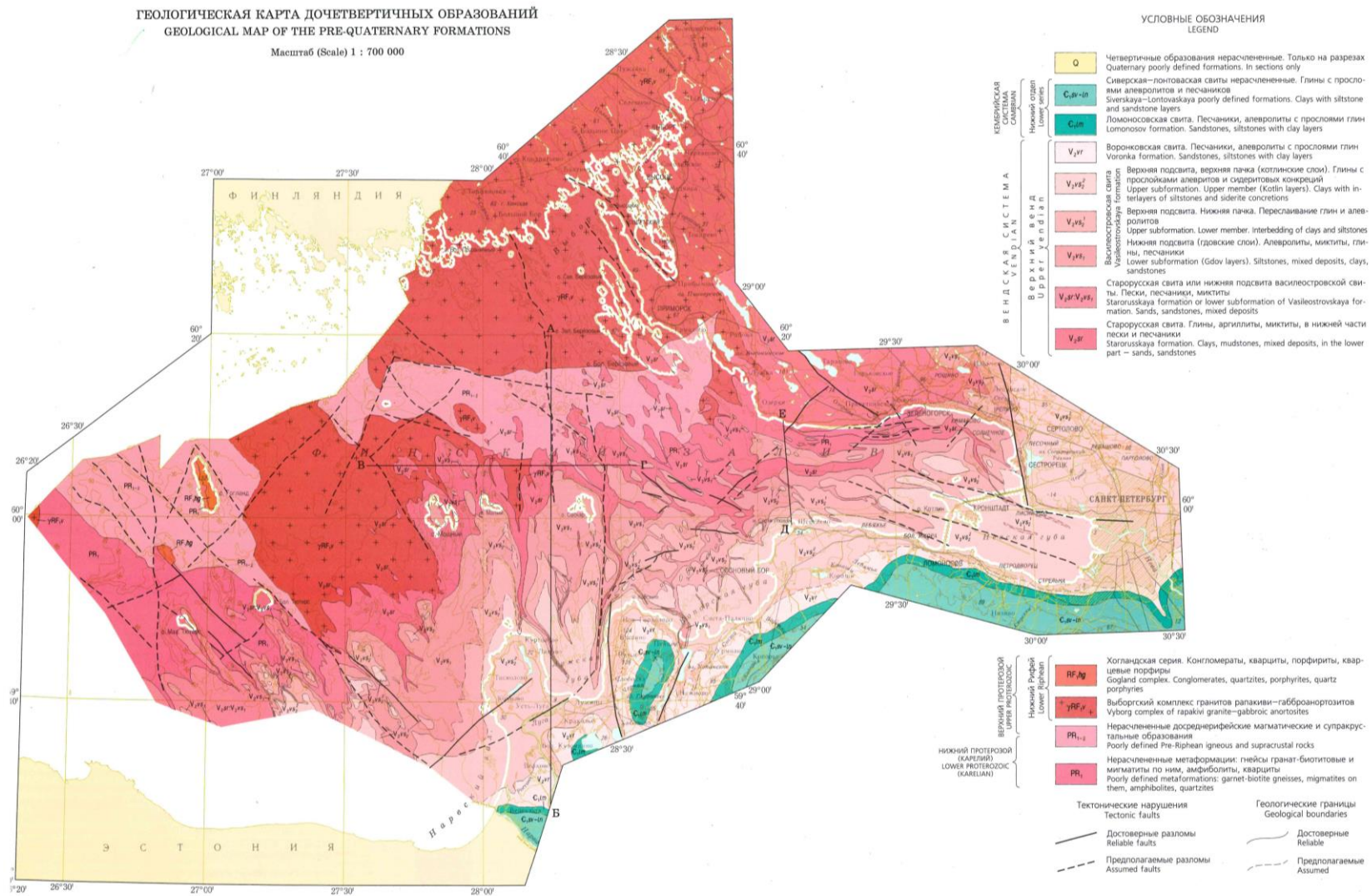


Рис.1.1. Геологическая карта дочетвертичных образований Финского залива (Атлас..., 2010).

Четвертичная система. Нерасчлененные отложения

Четвертичные образования почти полностью покрывают дно Финского залива (рис. 1.2). Более древние породы редко встречаются на дне в северной части и на берегах в виде скальных выходов.

В основании разреза четвертичных отложений залегает комплекс поздневалдайских ледниковых образований верхнего неоплейстоцена. Широко представлена донная морена, мощность которой составляет 5–10 м, редко 20 м. Она представлена плотными глинистыми песками или песчаными глинами серого цвета с включениями глыб, валунов, гальки и гравия кристаллических пород. Размер некоторых глыб достигает 10 м (Вербицкий и др., 2012).

Выше по разрезу залегают водно-ледниковые отложения. Флювиогляциальные отложения занимают небольшие площади на дне залива и на северных берегах. Распространены они преимущественно в виде озоподобных гряд различных размеров протяженностью от 2 до 15 км. Сложены гряды разнозернистыми песками с примесью гравийно-галечного материала. Мощность отложений достигает 12 м (Вербицкий и др., 2012).

Широкое распространение имеют ледниково-озерные отложения. Нижнюю часть толщи слагают ленточные глины, представляющие собой переслаивание коричневатых глин (мощностью 10–20 мм) и серых алевролитов (мощностью 1–5 мм). Мощность ленточных глин составляет около 10 м. К верхней части толщи происходит постепенная смена ленточных глин на относительно монотонные по составу глины, которые накапливались после образования Балтийского ледникового озера. Мощность отложений в среднем составляет 8–10 м.

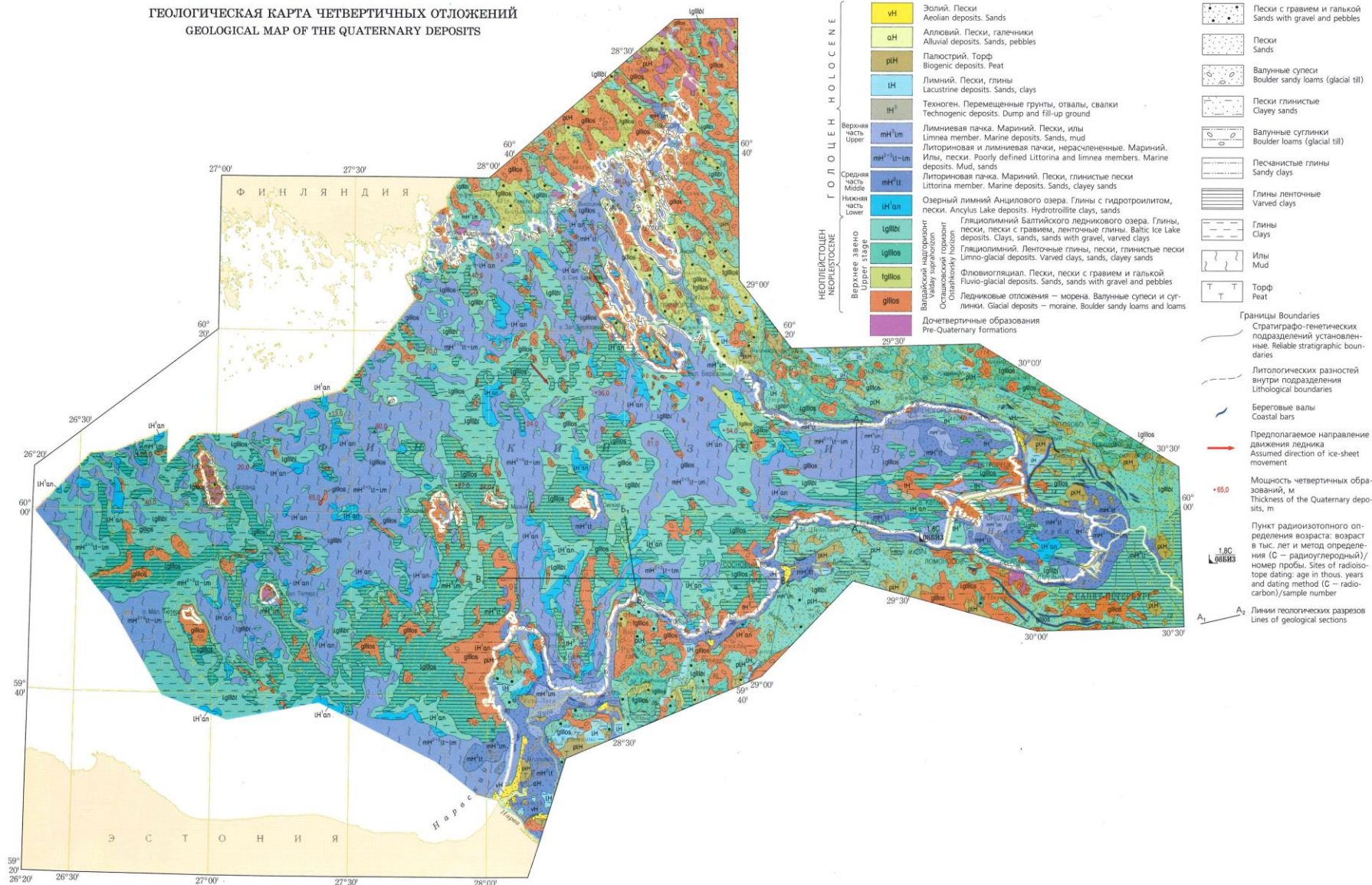
Голоценовые отложения имеют повсеместное развитие на территории Финского залива и подразделяются на 3 части. В нижней части представлены отложения Анцилового озера, состоящие из серых или буровато-серых глин с прослоями гидротроилита. Мощность осадков в среднем составляет 3 м.

В средней части объединены морские осадки. Отложения литориновой пачки занимают узкую полосу вдоль побережья Финского залива и представлены преимущественно разнозернистыми песками, иногда с алевритами, алевропелитами средней мощностью до 3–4 м. Значительная часть дна залива сложена нерасчлененным морскими слоями, принадлежащих к литориновой и лимниевой пачкам. Отложения наиболее широко представлены илами, глинами, суглинками, песками, алевритами и алевропелитами. Мощность осадков изменится от 0 до 10–12 м (Вербицкий и др., 2012).

В верхней части голоцена отложения лимниевой пачки представлены мелко- и среднезернистыми песками, образующие локальные тела, с размывом залегающие на ледниковых и ледниково-озерных отложениях. Наибольшее распространение эти отложения имеют в Нарвском заливе и в Невской губе. Мощность песков может достигать 10-15 м (Вербицкий и др.,2012).

Техноген занимает ограниченные площади и представлен перемещенными грунтами, намывными отложениями и искусственными образованиями (асфальт, бетон и т.д). Аллювиально-морские отложения приурочены к устьям крупных рек: Невы, Луги, Нарвы. Они представлены песками и алевроглинами мощностью не более первых метров. Также выделяются озерные, болотные и эоловые отложения (Атлас..., 2010).

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ КАРТА ЧЕТВЕРТИЧНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ
GEOLOGICAL MAP OF THE QUATERNARY DEPOSITS



© ФГУП «ВСЕГЕИ», 2010
© М.А. Спиридонов, П.Е. Москаленко, Е.Н. Нестерова, С.Ф. Мануйлов, 2010

Рис.2. Геологическая карта четвертичных отложений Финского залива (Атлас..., 2010)

Глава 2. Морфология железомарганцевых конкреций

Все изученные конкреции были изучены под бинокулярным микроскопом и сфотографированы. Некоторые образцы также были сняты при помощи рентгеновской томографии.

Цвет всех конкреций довольно однообразен и варьируется от темно-коричневого до ржаво-желтого. Поверхность конкреций шероховатая, нередко бугристая и несколько рыхлая, почти все конкреции осыпаются в руках. Конкреции также отличаются невысокой плотностью, в них довольно много пустых полостей и трещин. По форме конкреции очень разнообразны. Основываясь на этом признаке, все образцы были разделены на 8 групп.

К первой группе относятся конкреции и, по большей части, обломки конкреций от долей миллиметра до 1 сантиметра в диаметре (рис.2.1).



Рис. 2.1 Конкреции 1 группы.



Рис. 2.2 Конкреции 2 группы.

Ко второй группе относятся конкреции неправильной, овальной формы от 1 до 2 см в диаметре (рис.2.2). На томографических снимках (рис. 2.3 и 2.4) хорошо видно концентрически зональное внутреннее строение конкреций. Нередко зоны пересекаются трещинами, которые затем залечены или перекрываются следующим слоем. Для первой конкреции (рис. 2.3) было выделено 5 зон, размеры которых от центра к периферии: 1,5 - 2,1 мм, 0,8 - 2,1 мм, 0,8 - 1,5 мм, 0,7 - 1,6 мм, 0,9 - 1,2 мм. Среди крупных зон выделяются и более мелкие от 0,03 мм до 0,1 мм. Можно также заметить, что более плотное рудное вещество расположено ближе к периферии конкреции. Для второй конкреции (рис. 2.4) было выделено 4 зоны роста: 0,6 - 1,1 мм, 1,4 - 1,7 мм, 1,2 - 1,3 мм, 0,8 - 1 мм от центра к периферии соответственно с более мелкими зонами от 0,05 до 0,3 мм. Распределение плотностей схоже с первой конкрецией. Нередко зоны пересекаются трещинами, которые затем залечены или перекрываются следующим слоем. Ядра конкреций четко не

выделяются. Скорее всего, в этом случае ядром послужили комочки уплотненного осадка либо микроконкреции.

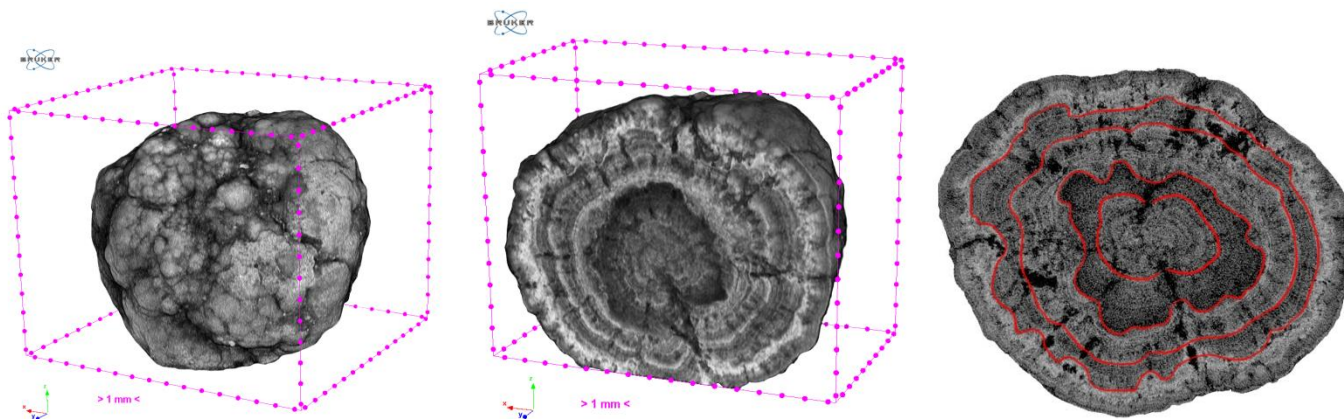


Рис. 2.3. Слева – поверхность конкреции; по центру – конкреция в разрезе; справа – разрез конкреции с выделенными зонами роста.

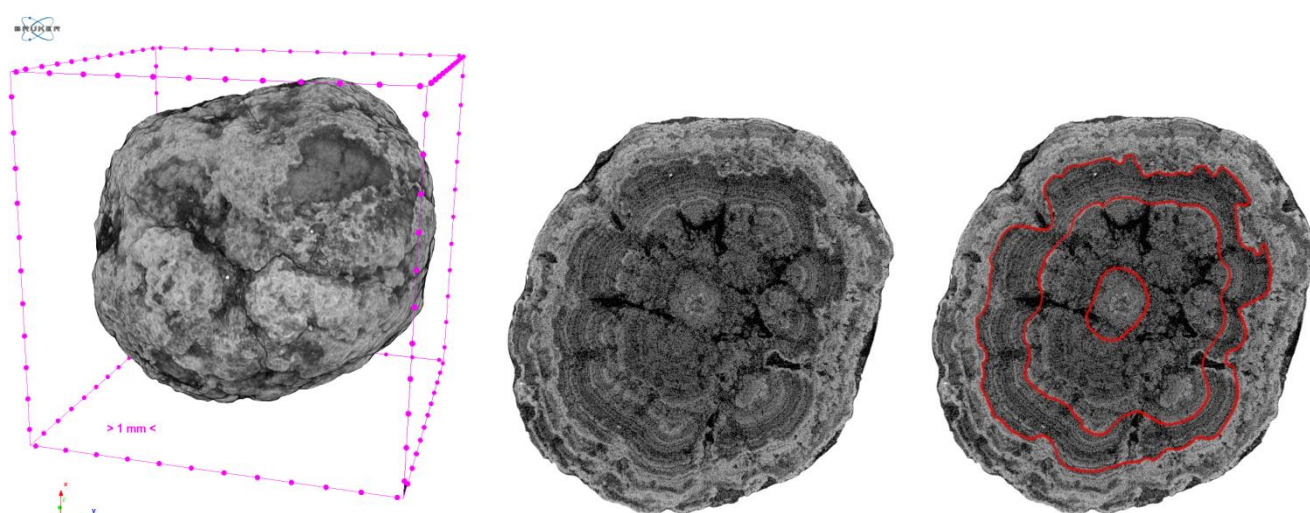


Рис. 2.4. Слева – поверхность конкреции; по центру – конкреция в разрезе; справа – разрез конкреции с выделенными зонами роста.

К третьей группе относятся округлые конкреции, почти правильной сферической формы, от 1,5 до 2 см в диаметре (рис.2.5). Томография одного из образцов показала, что внутреннее строение конкреции похоже на строение конкреций из 2 группы. Было выделено 5 зон (от центра к периферии): 0,8 – 1,1 мм, 1,5 – 2,6 мм, 2,6 – 2,9 мм, 2,3 – 3,3 мм, 0,7 – 1,3 мм. Ширина мелких прослоев составляет от 0,1 до 0,3 мм.



Рис. 2.5. Конкреции 3 группы.

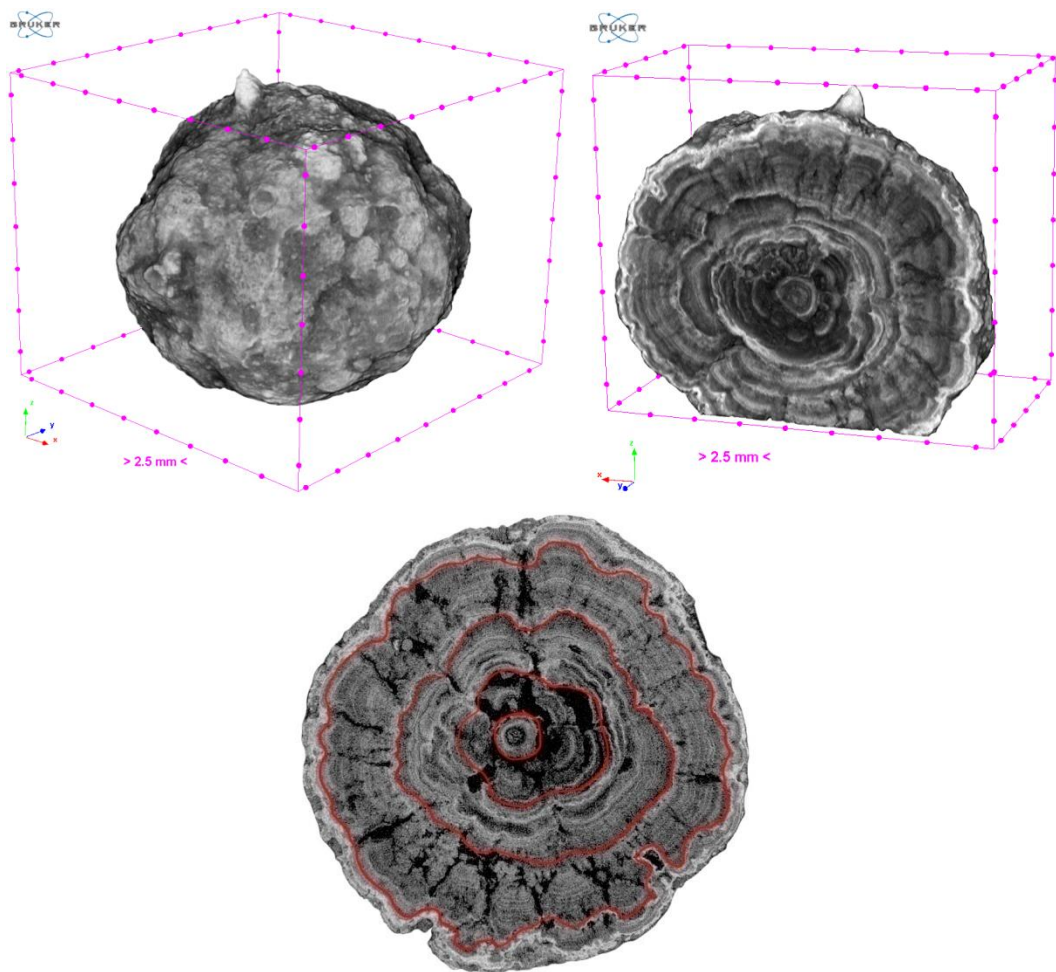


Рис. 2.6. Слева – поверхность конкреции; справа – конкреция в разрезе; внизу – разрез конкреции с выделенными зонами роста.

В четвертой группе одни конкреции имеют лепёшковидную форму, другие желвакообразную. Еще один образец представлен в виде ободка вокруг гранитной гальки (рис. 2.7 (а,б)). Для желвакообразной и одной из плоских конкреций была сделана томография. На рис 2.8 видно, что конкреция очень интересна по внутреннему строению. Разрез в одной плоскости показывает похожую картину с конкрециями из 2 и 3 групп. Однако выбрав направление перпендикулярно предыдущему, можно увидеть, что образец имеет цилиндрическую зональность. Всего было выделено 10 зон (от центра): 0,3 мм, 0,6 мм, 0,5 мм, 1 – 0,8 мм, 0,5 мм, 1,2 – 1,4 мм, 1 – 1,1 мм, 1,4 – 1,7 мм, 0,5 - 0,7 мм, 0,5 – 1,7 мм. Последняя зона перекрывает предыдущие. Плотное рудное вещество располагается в центре конкреции, являясь её ядром, и ближе к краям, также распределено в виде мелких прослоек по всей конкреции.

На рис. 2.9 представлена томография одной из плоских конкреций. Как видно из разрезов, центром образования конкреции является плоский обломок другой конкреции. Нарастание нового материала происходило преимущественно по краям обломка. Во внутренней части ширина зон варьируется от 0,8 до 2 мм, во внешней части выделено 2 зоны (от центра): 0,7 – 1,8 мм с мелкими прослоями 0,02 – 0,05мм и 1,9 – 5 мм с мелкими прослоями 0,1 – 0,5 мм.



Рис. 2.7а. 1 ряд: слева – вид сверху, по центру – вид снизу, справа – вид сбоку
2 ряд: слева – желвакообразная конкреция, справа - ободок железомарганцевых образований



Рис. 2.7б. 1 ряд: слева – вид сверху, по центру – вид снизу, справа – вид сбоку
2 ряд: конкреция с ободком.

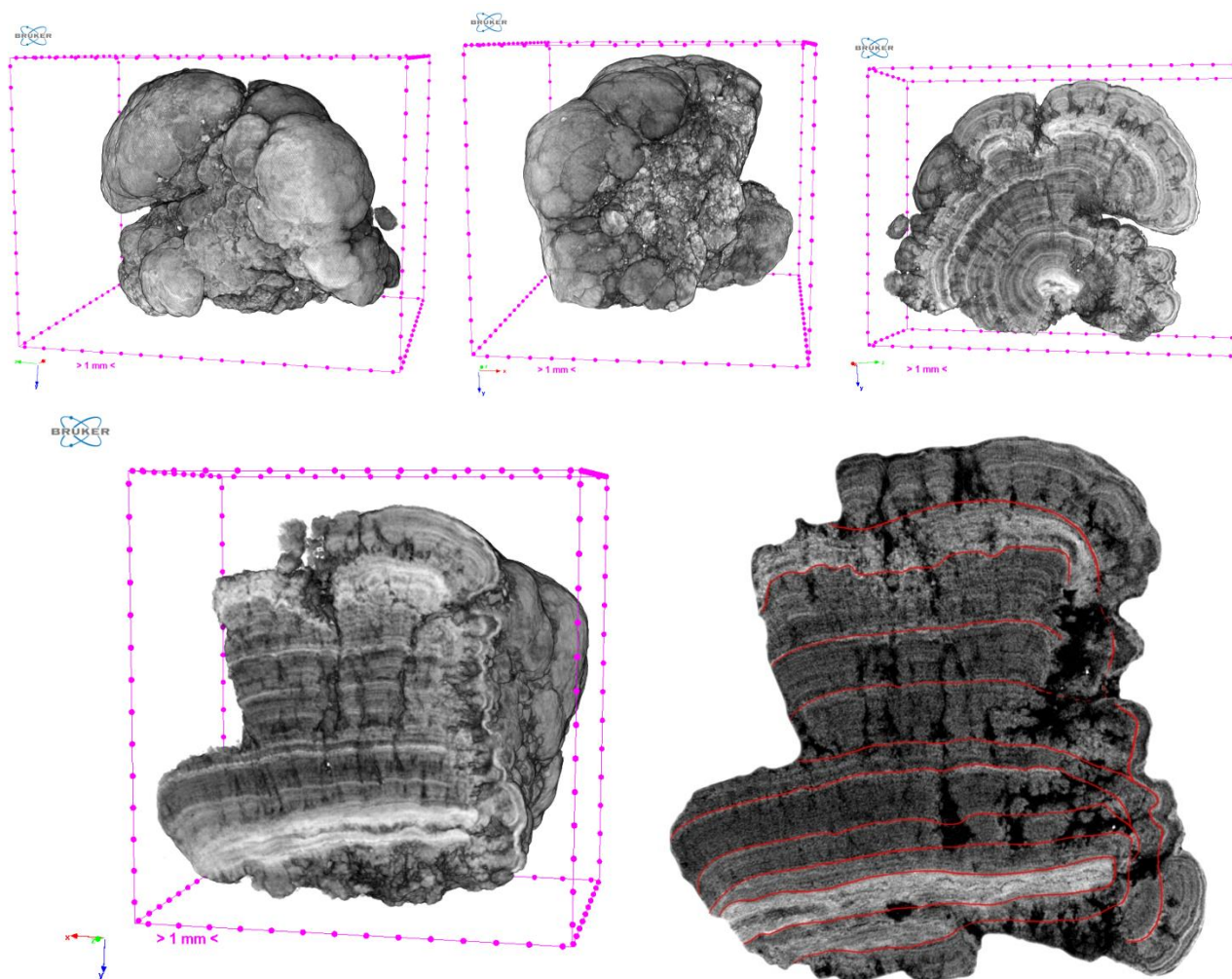


Рис. 2.8. Внешний вид желвакообразной конкреции, разрезы в двух направлениях
и разрез с выделенными зонами.

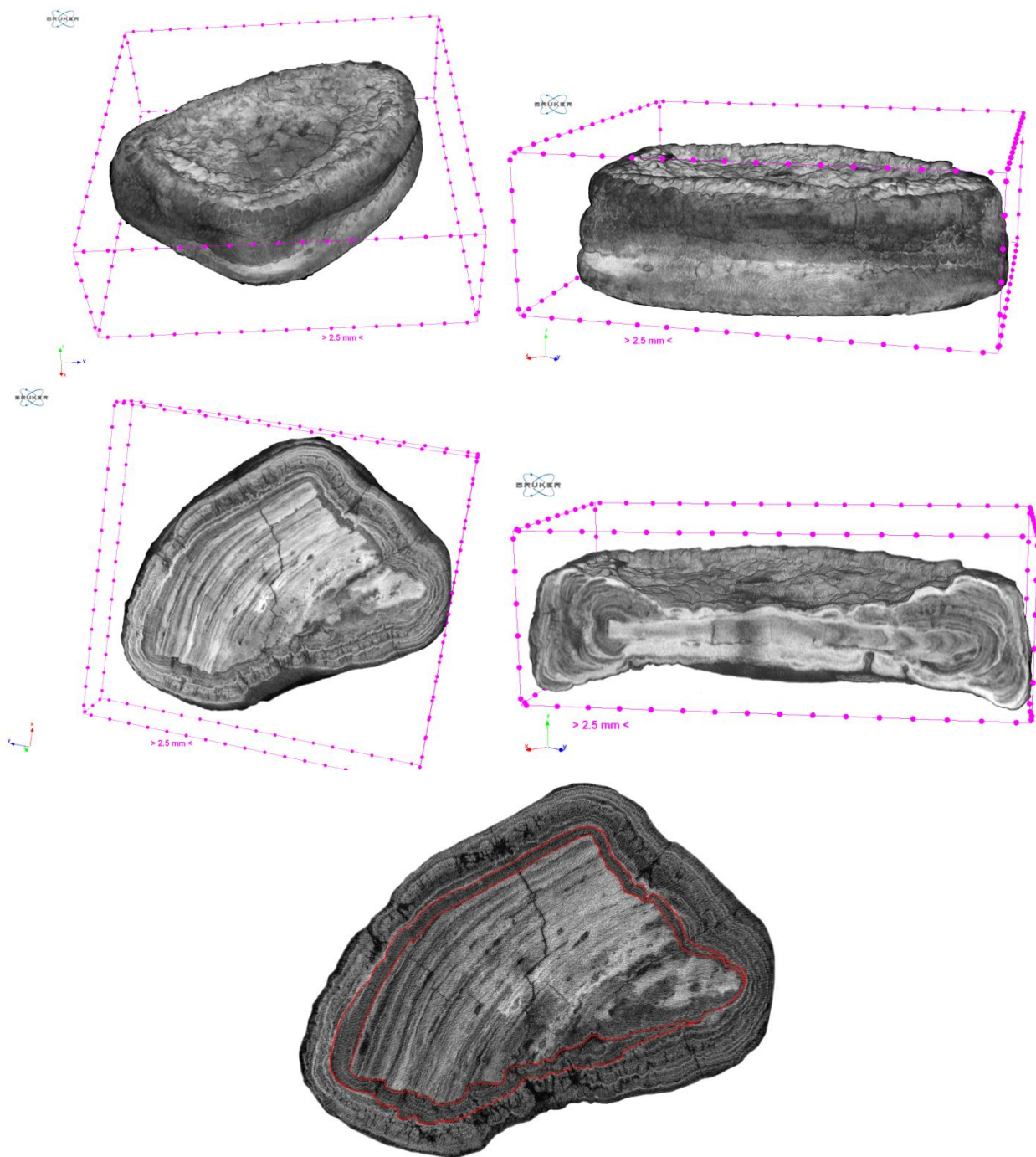


Рис. 2.9. Внешний вид плоской конкреции, разрез вдоль и поперек конкреции, разрез с выделенными зонами.

В пятой группе образец также представлен в виде ободка вокруг гранитной гальки, но в отличие от предыдущего большего размера (рис. 2.10).



Рис.2.10. Железомарганцевый ободок на образце 5 группы.

Шестая группа представлена тарелкообразными конкрециями 3,5 и 5,5 см в диаметре. В центре каждой из них находится мелкая гранитная галька (рис. 2.11)



Рис. 2.11. Конкреции 6 группы. Для каждого ряда: слева – вид сверху, по центру – вид снизу, справа – вид сбоку.

В седьмой группе находится плоская конкреция овальной формы (рис.2.12). На сколе хорошо видно зональное строение конкреции, обусловленное различным минеральным составом.



Рис. 2.12. Конкреция 7 группы. Слева – вид сверху, справа – вид снизу, внизу – вид на скол конкреции.

Образец 8 группы представляет собой дискообразное образование вокруг большой гранитной гальки, 7 см в длину. Ширина диска составляет 3 см (рис. 2. 13).



Рис. 2.13. Образец 8 группы. Слева – вид сверху, справа – вид сбоку.

Глава 3. Минеральный состав

Железомарганцевые конкреции сложены тонкодисперсным порошковидным веществом, что не позволяет изучить минеральный состав оптическим методом. Поэтому изучение минерального состава проводилось при помощи рентгенофазового анализа. По полученным данным видно, что все три исследованных образца характеризуются однотипным составом фаз (рис. 3.1).

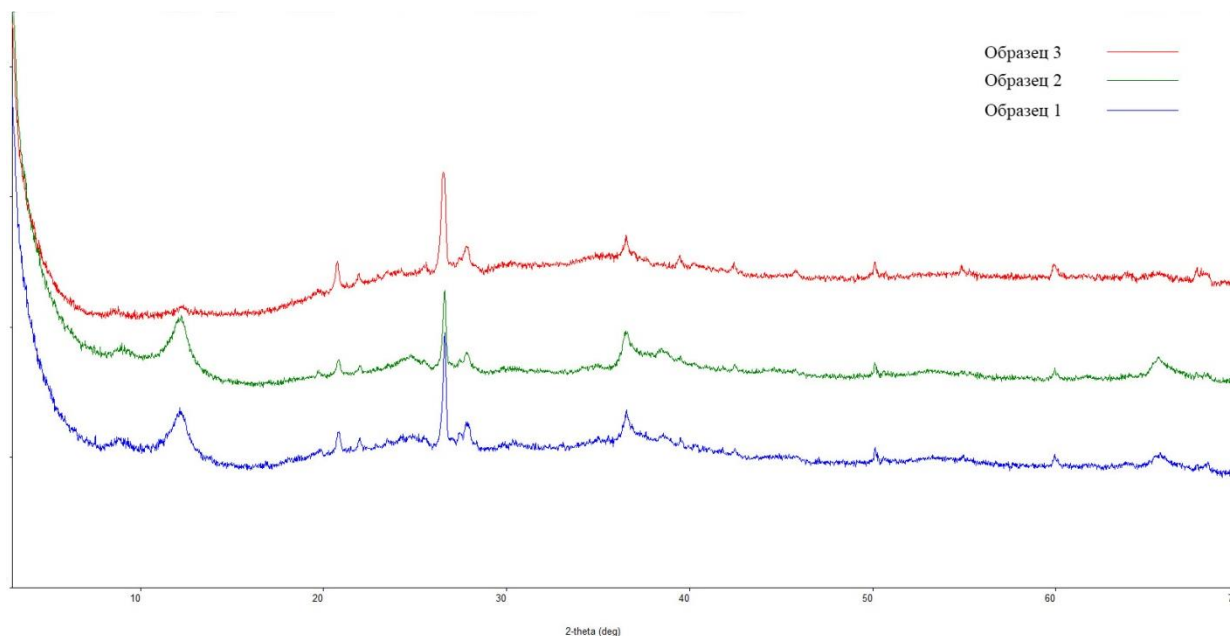
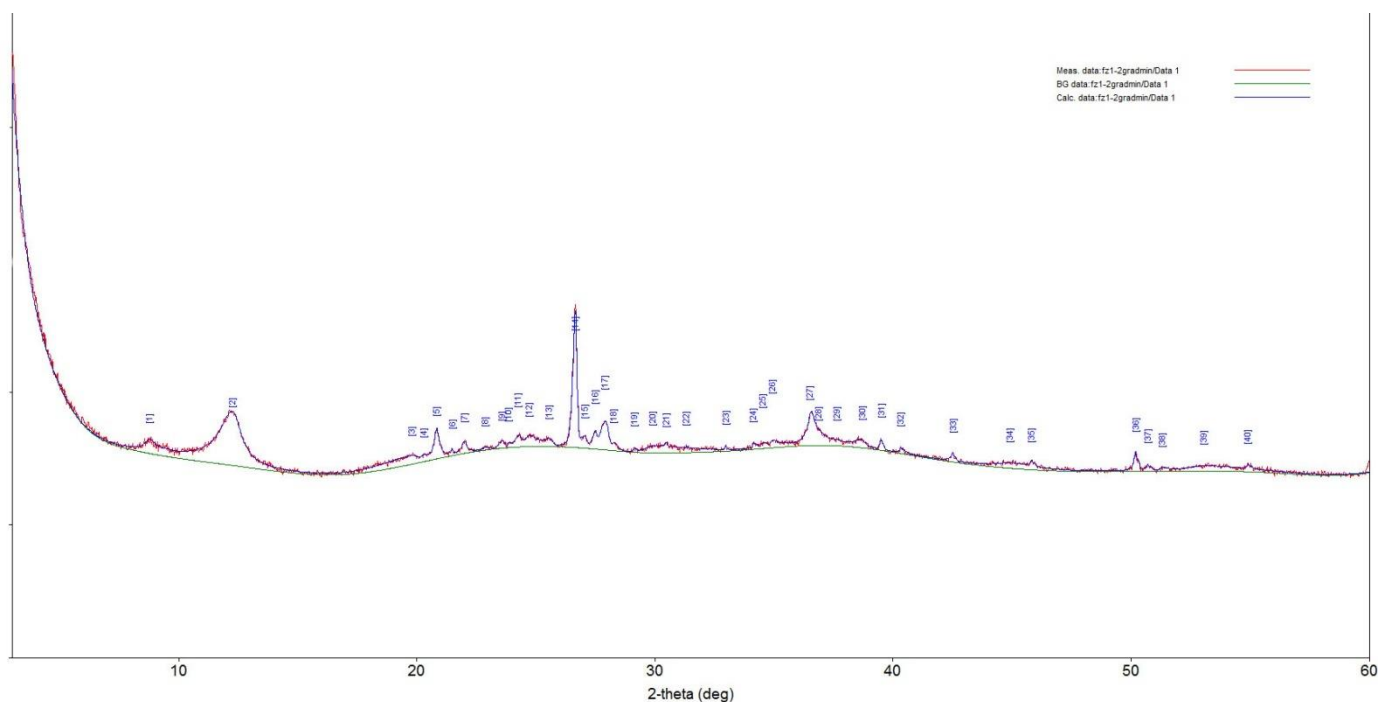


Рис. 3.1. Рентгенограммы конкреций из 1-й, 2-й и 3-й групп.

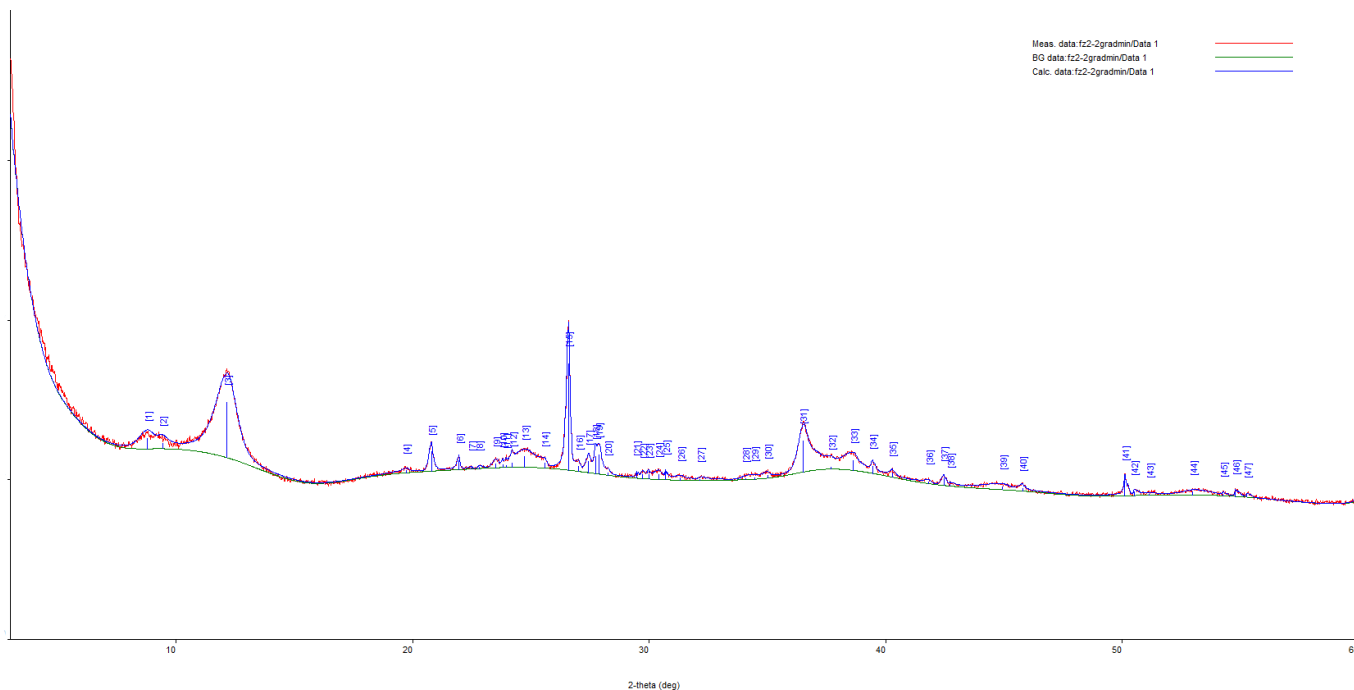
Минералы, установленные в составе железомарганцевых конкреций можно разделить на две группы: рудные и нерудные. Среди нерудных достоверно определяются кварц и полевой шпат. Присутствие этих фаз объясняется наличием обломочного материала терригенного происхождения.

Основными рудными минералами являются гидроксиды железа и марганца. Низкая степень кристаллизованности и тонкодисперсность материала затрудняет диагностику минералов. Тем не менее, в кристаллической фазе удалось установить минералы марганца, такие как бернессит, тодорокит и 10\AA марганцевый минерал, предположительно бузерит. Рентгенограммы для каждого образца приведены на рис. 3.2–3.4. Положение и интенсивности главных пиков сопоставлялись с литературными данными (Сметанникова О. Г., Франк-Каменецкий В. А., 1998). Что касается минералов железа, то их по результатам рентгенофазового анализа в составе конкреций установить не удалось. Вероятнее всего все минералы железа находятся в аморфной фазе.



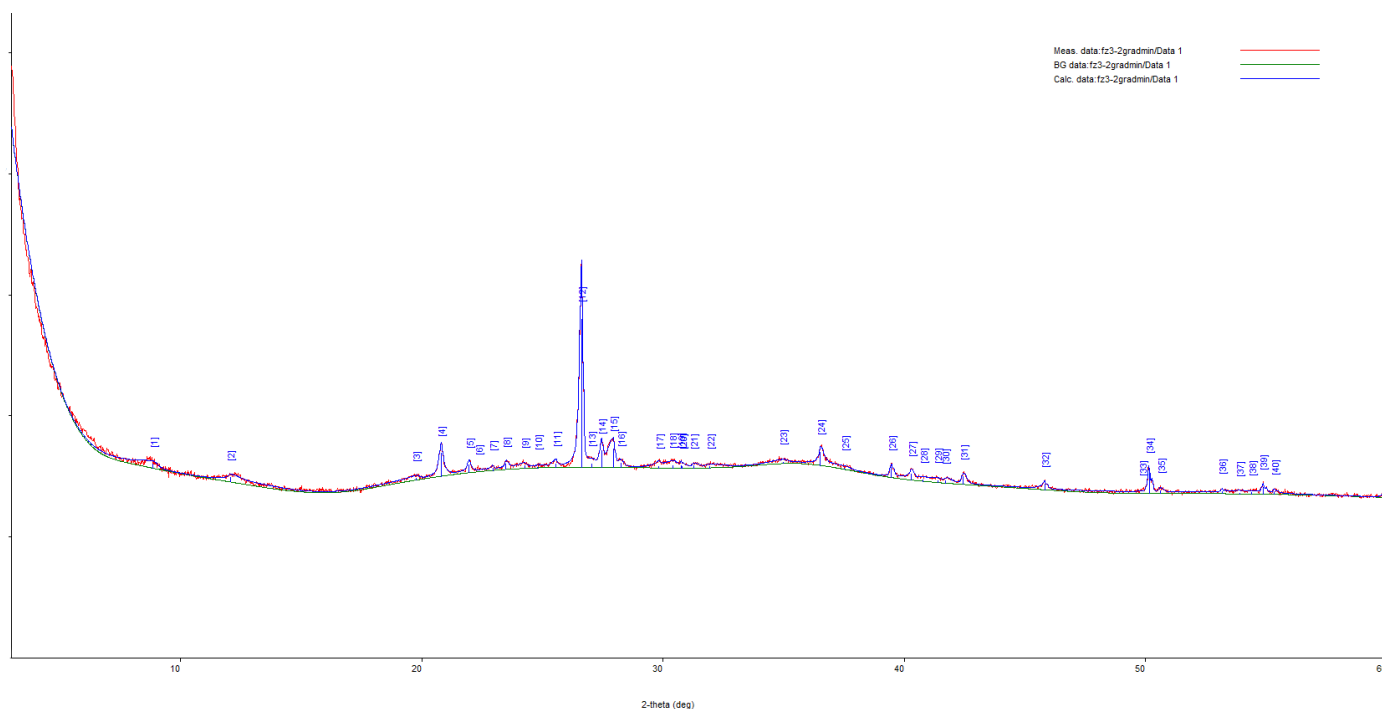
No.	2θ°	d(Å)	Минерал	Интенсивность (%)	No.	2θ°	d(Å)	Минерал	Интенсивность (%)
1	8,79	10,0	Бузерит	8,42	21	30,4	2,92	-	3,51
2	12,26	7,21	Бернессит	38,21	22	31,3	2,85	ПШ	4,51
3	19,79	4,48	-	5,95	23	32,9	2,71	ПШ	4
4	20,28	4,37	ПШ	2,02	24	34,1	2,62	-	5,03
5	20,85	4,25	Кварц	21,21	25	34,5	2,59	Бернессит	3,4
6	21,50	4,13	-	4,36	26	34,9	2,56	Бернессит	3,6
7	22,00	4,03	ПШ	8,79	27	36,5	2,45	Кварц	24,46
8	22,87	3,88	ПШ	1,66	28	36,8	2,43	ПШ	2,28
9	23,57	3,77	ПШ	5,12	29	37,6	2,38	Бернессит	2,63
10	23,83	3,73	ПШ	3,39	30	38,7	2,32	ПШ	5,67
11	24,26	3,66	ПШ	7,55	31	39,5	2,27	Кварц	10,51
12	24,73	3,59	Бернессит	7,3	32	40,3	2,23	Кварц	5,05
13	25,57	3,48	ПШ	4,88	33	42,5	2,12	Кварц	7,22
14	26,67	3,34	Кварц	100	34	44,9	2,01	ПШ	3,97
15	27,05	3,29	ПШ	7,62	35	45,8	1,97	Кварц	5,5
16	27,51	3,23	ПШ	10,04	36	50,2	1,81	Кварц	17,71
17	27,92	3,19	ПШ	20,75	37	50,7	1,79	Бернессит	6,26
18	28,27	3,15	-	5,27	38	51,3	1,77	ПШ	1,97
19	29,14	3,06	-	3,6	39	53,0	1,72	ПШ	3,7
20	29,92	2,98	-	4,9	40	54,9	1,67	Кварц	5,49

Рис.3.2. Рентгенограмма конкреции из 1-й группы. ПШ – полевоы шпат, прочерк – пик не определен



No.	2θ°	d(Å)	Минерал	Интенсивность (%)	No.	2θ°	d(Å)	Минерал	Интенсивность (%)
1	8,76	10,08	Бузерит	9,03	24	30,42	2,93	-	5,59
2	9,21	9,59	Тодорокит	10,30	25	30,71	2,90	-	7,16
3	12,16	7,27	Бернессит	59,26	26	30,92	2,89	ПШ	4,16
4	19,72	4,49	-	2,80	27	31,15	2,86	ПШ	2,90
5	20,78	4,27	Кварц	17,67	28	32,14	2,78	ПШ	1,51
6	21,96	4,04	ПШ	9,38	29	34,44	2,60	-	2,41
7	22,21	3,99	ПШ	1,80	30	35,01	2,56	ПШ	3,25
8	22,49	3,95	-	2,00	31	36,50	2,45	Кварц	28,35
9	22,80	3,89	ПШ	1,83	32	37,66	2,38	ПШ	8,10
10	23,53	3,77	ПШ	4,99	33	38,50	2,33	Бернессит	12,39
11	23,76	3,74	ПШ	3,13	34	39,42	2,28	Кварц	6,46
12	24,17	3,67	-	4,42	35	40,27	2,23	Кварц	5,37
13	24,69	3,60	Бернессит	10,51	36	41,81	2,15	-	2,08
14	25,56	3,48	ПШ	5,48	37	42,45	2,12	Кварц	6,70
15	26,59	3,34	Кварц	100,00	38	44,48	2,03	Бернессит	3,96
16	27,02	3,29	Тодорокит	5,47	39	45,78	1,98	Кварц	4,10
17	27,44	3,24	ПШ	11,03	40	50,10	1,81	Кварц	18,36
18	27,74	3,21	ПШ	16,74	41	50,50	1,80	ПШ	4,61
19	27,87	3,19	ПШ	18,58	42	51,25	1,78	ПШ	1,29
20	28,26	3,15	ПШ	3,10	43	52,83	1,73	Тодорокит	2,99
21	29,47	3,02	ПШ	4,18	44	54,77	1,67	ПШ	5,27
22	29,79	2,99	Тодорокит	3,40	45	55,25	1,66	Кварц	2,57
23	29,98	2,97	-	3,98	46	59,92	1,54	Кварц	13,00

Рис. 3.3. Рентгенограмма конкреции из 2-й группы. ПШ – полевоый шпат, прочерк – пик не определен



No.	2θ°	d(Å)	Минерал	Интенсивность (%)	No.	2θ°	d(Å)	Минерал	Интенсивность (%)
1	8,68	10,17	Бузерит	4,42	22	32,02	2,79	ПШ	1,06
2	12,26	7,21	Бернессит	3,79	23	34,28	2,61	Бернессит	0,95
3	19,42	4,56	-	2,26	24	35	2,56	ПШ	1,91
4	20,79	4,26	Кварц	18,43	25	36,54	2,45	Кварц	8,59
5	21,95	4,04	ПШ	5,31	26	36,84	2,43	ПШ	2,49
6	22,33	3,97	ПШ	3,55	27	37,66	2,38	ПШ	1,3
7	22,94	3,87	ПШ	1,5	28	39,47	2,28	Кварц	7,01
8	23,54	3,77	ПШ	3,2	29	40,28	2,23	Кварц	4,67
9	24,22	3,67	ПШ	1,67	30	41,19	2,19	ПШ	1,36
10	24,83	3,58	Бернессит	2,78	31	41,77	2,16	-	1,73
11	25,52	3,48	ПШ	2,42	32	42,45	2,12	Кварц	5,64
12	26,61	3,34	Кварц	100	33	45,82	1,97	Кварц	3,56
13	27,03	3,29	ПШ	2,99	34	50,13	1,81	ПШ	16,41
14	27,45	3,24	ПШ	11,61	35	50,60	1,80	ПШ	2,26
15	27,89	3,19	ПШ	12,94	36	51,29	1,78	Бернессит	0,28
16	28,29	3,15	ПШ	3,06	37	53,16	1,72	ПШ	1,07
17	29,79	2,99	ПШ	2,46	38	54,86	1,67	ПШ	4,75
18	30,01	2,97	-	2,39	39	55,16	1,66	Кварц	1,27
19	30,41	2,93	ПШ	3,1	40	58,7	1,57	ПШ	0,7
20	30,75	2,90	-	2,51	41	59,94	1,54	Кварц	11,04
21	31,33	2,853	ПШ	1,62					

Рис. 3.3. Рентгенограмма конкреции из 3-й группы. ПШ – полевой шпат, прочерк – пик не определен

Глава 4. Химический состав конкреций.

Химический состав конкреций непостоянен и может колебаться в значительных пределах. В таблице 1 представлены содержания главных элементов исследованных конкреций и результаты предыдущих исследований не только Балтийского моря, но и Карского и Белого морей. В таблице 2 показаны результаты определения микроэлементов. Элементы расположены в порядке, соответствующем периодической таблице, за исключением редкоземельных, которые находятся в конце. В последней колонке показаны кларковые значения элементов в земной коре.

Петрогенные элементы. Содержание главных элементов колеблется в зависимости от их подвижности в водной среде. Содержание Fe_2O_3 составляет от 13,76 до 35,04 (в %) (среднее 25,43), MnO – от 11,77 до 39,40 (среднее 25,07). Содержания кремния и фосфора колеблются менее значительно, 16,79 – 23,15 и 1,84 – 5,36 соответственно. Для остальных элементов (титан, магний, кальций, натрий, калий) диапазон изменчивости не превышает 1%. Стоит также отметить большое количество летучих (воды) в составе конкреций, потери при прокаливании составили от 13,70 до 15,80%.

При сопоставлении результатов с литературными данными по Финскому и Рижскому заливам, Карскому и Белому морям было выявлено довольно значительное различие содержаний Fe_2O_3 и MnO . Колебания содержаний этих элементов составили 7,19 – 67,75 и 0,44 – 32,93 (в %) соответственно. В среднем значения различаются в 1.5 - 2 раза для Fe_2O_3 и 1.6 – 2.2 раза для MnO . Содержания остальных элементов в целом близки.

По соотношению индикаторных элементов (Fe, Mn, Al, Ti) все конкреции (и наши, и из литературных источников) соответствуют в основном «металлоносным» осадкам, в меньшей степени «рудноносным». Соотношение железа и марганца сильно варьируют, встречаются и железистые и марганцовистые конкреции, хотя содержание Mn не превышает 80% (рис. 4.1, а). Также конкреции характеризуются сильным разбросом как рудных ($(\text{Fe}+\text{Mn})\cdot 100=18-90$), так и литогенных компонентов ($(\text{Al}+\text{Ti})\cdot 100=3-23$) (рис. 4.1, б). Значение отношения Si:Al в большинстве случаев выше 3:1, то есть выше максимально возможного в полевых шпатах, а концентрация кремния прямо пропорциональна концентрации алюминия.

Таблица 1. Содержание (мас.%) главных компонентов в железо-марганцевых конкрециях.

		SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃ общ	MnO _{общ}	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	ППП	Сумма
Финский залив	Фз1	17,39	4,53	0,21	27,48	24,05	1,71	1,85	1,20	1,59	3,58	15,80	99,39
	Фз2	16,79	4,48	0,23	13,76	39,40	1,84	1,93	1,53	1,62	1,84	15,80	99,21
	Фз3	23,15	4,59	0,20	35,04	11,77	1,47	1,79	1,08	1,31	5,36	13,70	99,46
	738	16,71	5,25	0,23	27,68	17,23	2,07	1,78	1,92	1,20	2,82	-	76,89
	741	22,02	4,91	0,25	32,00	12,26	0,70	1,69	1,31	1,17	2,11	-	78,42
	743	20,80	6,82	0,33	41,97	2,45	1,30	1,47	1,69	1,23	3,80	-	81,86
	744	20,11	5,76	0,25	42,23	5,12	1,00	1,69	1,43	1,61	3,43	-	82,63
	748	17,61	5,63	0,18	39,50	9,14	0,85	1,26	-	1,65	5,45	-	81,27
	753	18,32	2,12	0,08	67,75	2,29	-	1,62	1,28	0,34	5,65	-	99,45
	755	8,92	2,51	0,08	65,36	1,26	-	1,54	1,20	0,36	5,04	-	86,27
	758	14,83	3,87	0,15	22,88	26,75	1,15	1,76	1,50	1,71	2,15	-	76,75
	759	6,85	1,89	0,07	63,28	3,83	0,50	1,55	1,09	0,31	5,45	-	84,82
	760	14,23	3,85	0,17	17,19	31,79	0,78	1,72	1,65	1,22	1,95	-	74,55
	[1]	10,99	5,10	0,18	13,08	41,31	2,12	-	0,75	0,98	-	-	74,51
Рижский залив	[2]	19,15	3,20	0,16	52,80	11,22	1,40	1,90	0,69	1,10	3,00	-	94,62
Карское море	3203	25,14	4,60	0,26	18,30	24,20	2,10	3,00	2,10	1,50	2,70	-	83,90
	3209	22,30	5,30	0,22	52,50	5,30	2,00	1,60	2,40	1,10	3,50	-	96,22
	4999	43,31	6,10	0,26	13,00	0,44	1,03	1,28	0,93	1,14	3,34	-	70,83
	5003	29,47	3,60	0,17	20,40	6,50	1,07	1,22	1,36	0,97	2,84	-	67,60
	4399	28,46	4,70	0,27	19,20	9,75	-	-	-	-	2,56	-	64,94
	[3]	52,10	10,89	0,53	7,19	9,75	2,43	1,01	2,69	1,74	0,22	-	88,55
	ст. 3203	25,38	4,70	0,26	18,30	24,09	2,10	3,00	2,10	1,50	2,54	-	83,97
	ст. 3209	22,51	5,30	0,22	52,50	5,28	2,00	1,60	1,40	1,10	3,80	-	95,71
	FN-23-k	32,99	4,81	0,35	20,02	16,00	2,58	2,27	2,42	1,33	2,42	15,00	100,19
	FN-69-k	51,88	4,85	0,17	18,65	5,74	1,96	1,46	1,83	1,33	2,18	10,40	100,45
	FN-50-k	33,66	4,87	0,32	15,06	20,57	2,83	2,44	2,08	1,33	2,00	15,00	100,16
FN-77-k2	43,02	4,97	0,23	15,71	13,57	2,31	1,70	2,22	1,40	2,14	13,00	100,27	

Таблица 1. Содержание (мас.%) главных компонентов в железо-марганцевых конкрециях. Продолжение.

	%	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃ общ	MnO общ	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	ППП	Сумма
Карское море	FN-54-k1	26,47	4,73	0,29	15,08	26,55	2,98	2,09	2,49	1,25	1,88	16,30	100,11
	FN-56-k1	37,60	5,68	0,32	10,08	23,64	2,61	1,92	2,55	1,50	1,23	13,00	100,13
	FN-46-k2	19,36	4,38	0,26	10,59	30,55	2,83	2,29	2,81	1,21	1,19	24,50	99,97
	FN-147-k2	27,26	5,16	0,33	17,62	23,41	2,71	1,81	2,31	1,46	2,08	16,00	100,15
	Н-138-k	46,64	8,81	0,28	17,59	6,69	2,08	1,77	2,83	2,03	1,78	9,90	100,40
	Н-189-k	41,51	7,51	0,46	29,79	2,57	2,24	0,27	1,64	1,62	1,57	10,60	99,78
	Н-21-k	29,59	6,67	0,36	16,83	23,98	2,42	1,60	2,99	1,53	1,80	12,30	100,07
	Н-16-k	22,82	5,20	0,35	14,11	32,93	2,40	1,89	3,18	1,44	1,77	13,70	99,79
	Н-226-k,t	26,74	6,47	0,31	18,52	25,18	2,18	1,71	3,34	1,50	1,45	12,70	100,10
	Н-101-k	28,67	5,84	0,30	13,69	29,18	1,95	1,66	3,32	1,54	1,23	12,50	99,88
	Н-41-k	32,78	6,88	0,34	23,67	15,68	2,04	1,36	3,10	1,56	1,73	11,20	100,34
Н-65-k	35,55	5,55	0,34	23,09	15,52	1,83	1,57	2,78	1,41	1,87	10,70	100,21	
Белое море	ст. АМК63-5239	-	<i>11,50</i>	<i>0,57</i>	<i>14,09</i>	<i>2,49</i>	<i>1,28</i>	<i>0,92</i>	<i>2,64</i>	<i>2,07</i>	<i>0,73</i>	-	36,30
	верх	-	4,10	0,26	27,10	8,85	1,50	2,10	1,70	1,40	1,80	-	48,81
	низ	-	4,70	0,26	23,70	<i>11,55</i>	1,60	2,10	1,70	1,40	1,90	-	48,91
	центр	-	5,00	0,32	16,20	<i>16,44</i>	1,80	2,20	1,60	1,70	1,10	-	46,36
	1	49,60	4,54	0,26	10,28	<i>12,62</i>	1,94	1,49	2,58	1,43	0,99	-	85,73
	2	39,28	5,13	0,34	40,18	<i>0,55</i>	0,60	0,84	1,34	0,60	0,14	-	89,00

Примечание: образцы Фз – наши данные; 738-760 – по данным Батуриной Г. Н., 2009; [1] – по данным Ануфриев Г. С., Болтенков Б. С., 2007; [2] – по данным Батуриной Г. Н., Дубинчук В. Т. 2009; 3203-4399 – по данным Батуриной Г. Н., 2011; [3] – по данным Гуревич В. И., Яковлев А.В., 2005; ст. 3203-ст. 3209 – по данным Э. Л. Школьник, Е. А. Жегалло, Г. Н. Батуриной и др, 2012; FN-23-k – Н-65-k – по данным Верещагин О. С. и др. 2019; ст. АМК63-5239 – по данным Дроздова А.Н., Шульга Н.А., 2018; верх- центр – по данным Э. Л. Школьник, Е. А. Жегалло, Г. Н. Батуриной и др, 2012; 1-2 – по данным Гуревич В. И., Яковлев А.В., 2005; ППП – потери при прокаливании; прочерк – нет данных; курсив – данные приведены к общему виду.

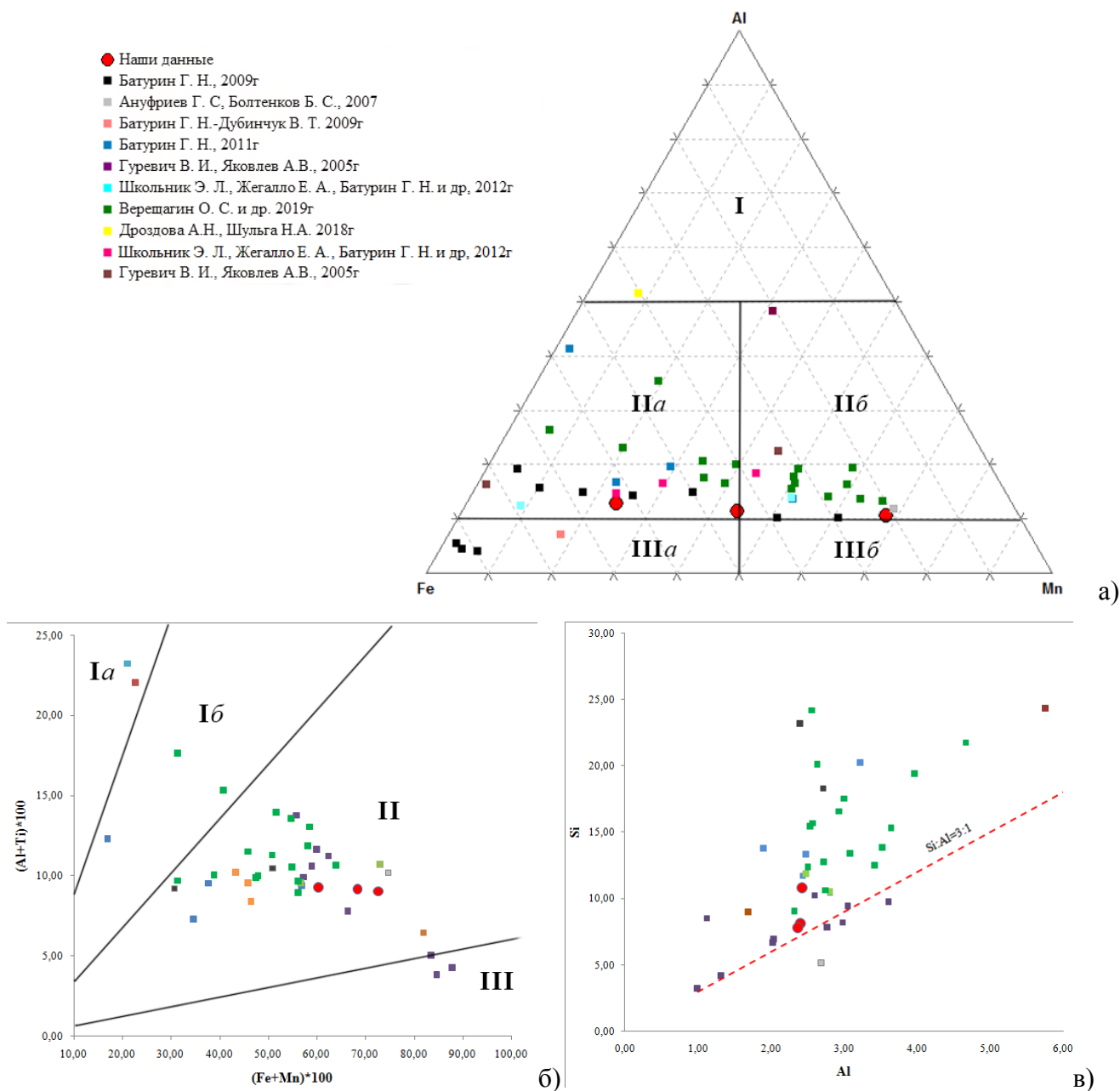


Рис. 4.1. Соотношение индикаторных петрогенных элементов в конкрециях. На рис. а) и б) римскими цифрами обозначены: I – осадочные породы (а – с преобладанием литогенного материала, б – с примесью рудного материала); II – «металлоносные» осадки, III – «рудноносные» осадки (а – с преобладанием железа, б – с преобладанием марганца).

Микроэлементы. Содержания большинства микроэлементов в конкрециях Финского залива сопоставимы или ниже, чем в земной коре, что хорошо заметно на диаграмме (рис. 4.2). Помимо петрогенных рудных элементов тенденцию к накоплению имеют P, Co, Ni, Zn, Sr, Y, Ba и U. Если предположить, что источником алюминия был только терригенный обломочный материал и построить диаграмму с дополнительным нормированием на алюминий (рис. 4.3), то можно отметить элементы, которые дополнительно накапливаются относительно фоновых осадков. К таким элементам можно

отности Nb, Cu, Rb, Cs, Mg, K, Ca, V и Cr, хотя превышения их концентраций невелики. Содержания таких элементов как Zr, Hf, Ta и Th оказываются ниже или сопоставимы с их содержанием в осадке.

Обычно марганцевые отложения подразделяются на три генетических типа: гидрогенетический, когда все компоненты получены из окружающей морской воды; диагенетический, когда компоненты получены из холодной поровой воды; и гидротермальный, когда осаждение материала происходит вблизи гидротермальных источников. Для их классификации многие исследователи (Bonatti et al., 1972; Hein et al., 1997; Josso et., 2017) использовали тройную диаграмму Fe-Mn-10*(Co+Ni+Cu) (рис. 4.4). По этой диаграмме видно, что гидрогенетические конкреции отличаются от других высоким содержанием второстепенных рудных элементов. Однако гидротермальный и диагенетический типы отложений характеризуются довольно низким содержанием большинства рудных элементов. Во всех проанализированных образцах содержится мало кобальта, меди и никеля и данные вытягиваются вдоль оси Fe-Mn. Таким образом, на основе этой диаграммы сложно сделать вывод о генезисе конкреций.

Редкоземельные элементы. Содержание РЗЭ в конкрециях Финского залива немного выше, чем в земной коре (рис. 4.5). Логично предположить, что основным источником РЗЭ был терригенный материал. Это подтверждается наличием сильной отрицательной европиевой аномалией характерной для полевых шпатов, а также общим наклоном кривой (Rollinson, 1993). Однако терригенный материал не был единственным источником РЗЭ. Почти все проанализированные конкреции имеют отрицательную цериевую аномалию, которая характерна для океанской воды. График Ce/Ce* - Nd эффективно различает генетические типы осадков, независимо от их минералогического состава. На диаграмме 4.6 видно, что все проанализированные конкреции характеризуются средними содержаниями Nd (35-50 ppm) и отрицательной цериевой аномалией. Таким образом, они попадают в поле диагенетических конкреций. Также отрицательная цериевая аномалия указывает на довольно быстрый рост конкреций, так как оксиды железа и марганца в таком случае недолго контактируют с морской водой и не успевают накопить много церия.

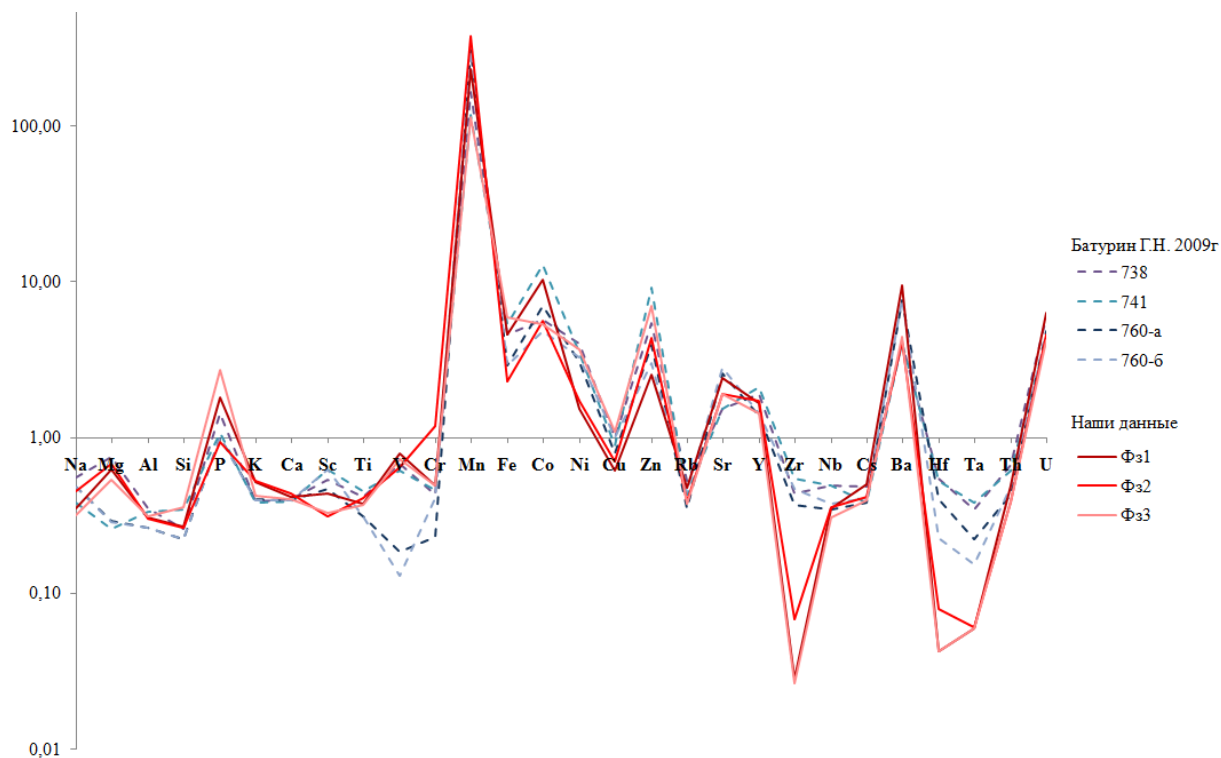


Рис. 4.2 Сопоставление концентраций элементов в конкрециях Финского залива с их кларками по J. E. Schoonmaker, 2003.

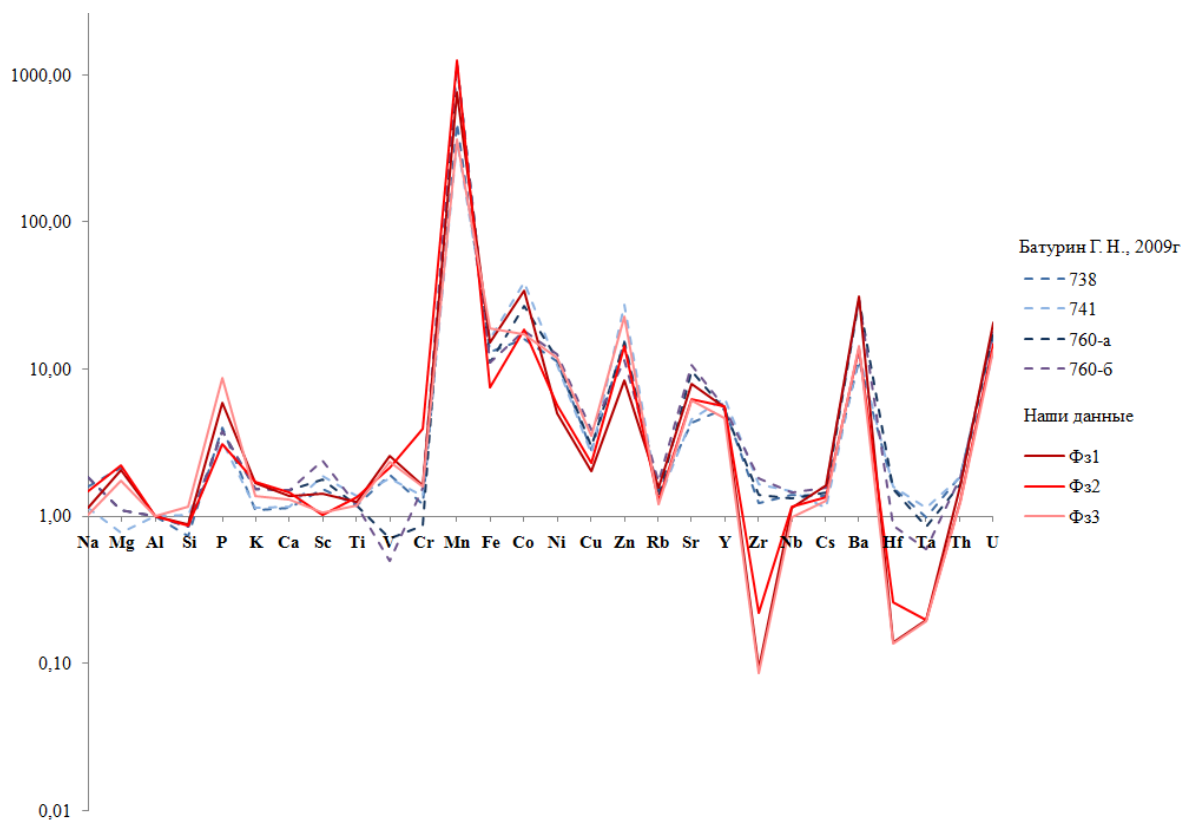


Рис. 4.3. Сопоставление нормированных на алюминий содержаний элементов в конкрециях Финского залива с их кларками по Li, Schoonmaker, 2003.

Таблица 2. Содержание (г/т) микроэлементов и редкоземельных элементов.

	Фз1	Фз2	Фз3	738	741	760-а	760-б	Upper crust
Sc	6,1	4,3	4,6	7,6	8,7	6,5	8,7	14
V	110,9	90,7	102,3	95,8	85	25,6	18	140
Cr	34,1	81,9	33,8	29,6	31,4	15,6	28	69
Co	177,0	95,4	91,1	97	218	119	81	17
Ni	84,4	94,5	202,7	221	194	167	180	55
Cu	24,1	27,2	42,9	39,3	34,7	30,4	39	39
Zn	171,7	290,7	471,6	368	613	264	200	67
Rb	52,7	42,7	41,3	57,9	46,8	38,4	49	110
Sr	851,8	666,6	672,5	540	533	890	970	350
Y	37,0	37,5	31,6	41,8	46,3	30	31	22
Zr	4,8	11,5	4,5	74,5	92,8	62,1	79	170
Nb	5,3	5,3	4,6	7,4	7,4	5,1	5,6	15
Cs	1,9	1,5	1,5	1,8	34,7	1,4	1,5	3,7
Ba	5398,0	2381,9	2535,4	2317	2334	4338	4400	570
Hf	0,2	0,3	0,2	2,2	2,1	1,6	0,9	4
Ta	0,1	0,1	0,1	0,52	0,57	0,33	0,23	1,5
Th	5,4	4,3	4,3	7,4	6,7	4,7	5,3	11
U	17,9	12,8	11,7	16,7	12	13,4	13	2,8
La	61,6	63,5	54,4	55,9	60,7	45,8	48	30
Ce	101,3	102,3	94,2	69,9	156,9	88,6	94	58
Pr	12,5	12,8	11,1	12,3	14,5	11,6	11	6,6
Nd	50,2	51,1	44,7	42,7	47,8	35,3	43	26
Sm	9,0	8,6	7,8	7,1	9,9	7	8,3	4,5
Eu	1,5	1,3	1,2	<2	<2	<3	2,6	1,1
Gd	8,9	8,7	7,9	8,3	12,7	9,1	8,1	3,9
Tb	1,2	1,1	1,0	1,2	1,6	1,1	1,1	0,6
Dy	6,2	6,2	5,3	6,7	8,8	5,5	5,8	3,5
Ho	1,3	1,2	1,0	1,11	1,56	0,91	1,1	0,74
Er	3,4	3,4	3,0	3,6	4,4	2,2	3	2
Tm	0,5	0,5	0,5	0,54	0,51	0,58	0,42	0,32
Yb	3,1	3,1	2,6	3,2	3,9	2,8	3,4	2
Lu	0,4	0,4	0,3	0,59	0,5	0,42	0,46	0,32

Примечание: образцы Фз – наши данные; 738-760а,б – по данным Батурина, 2009; upper crust – по данным Li, Schoonmaker, 2003.

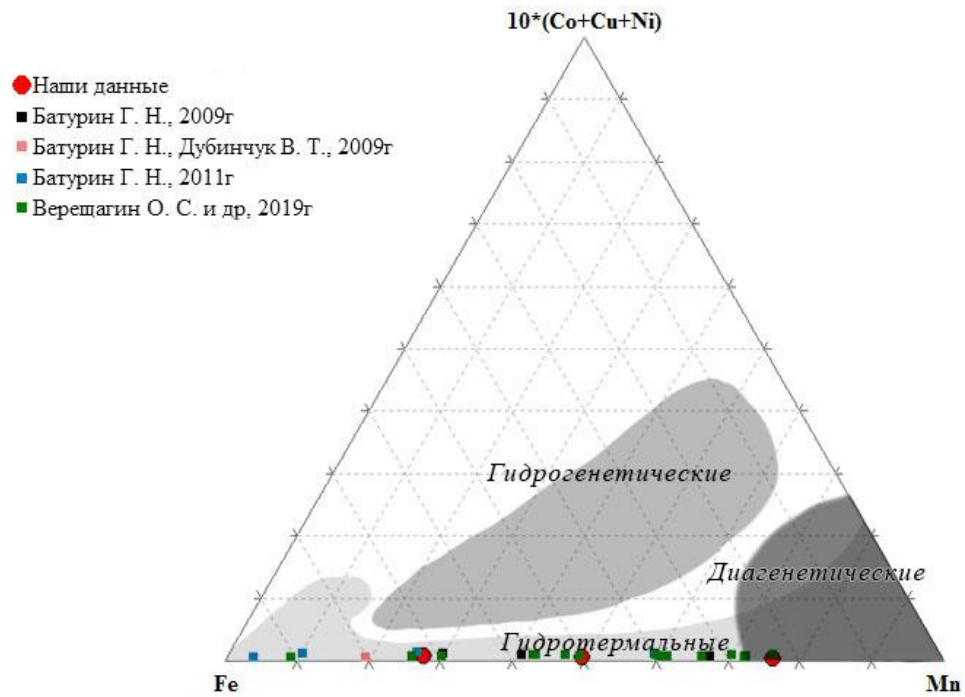


Рис. 4.4. Тройная диаграмма Fe-Mn-10*(Co+Cu+Ni), границы полей даны по Josso et. al, 2016.

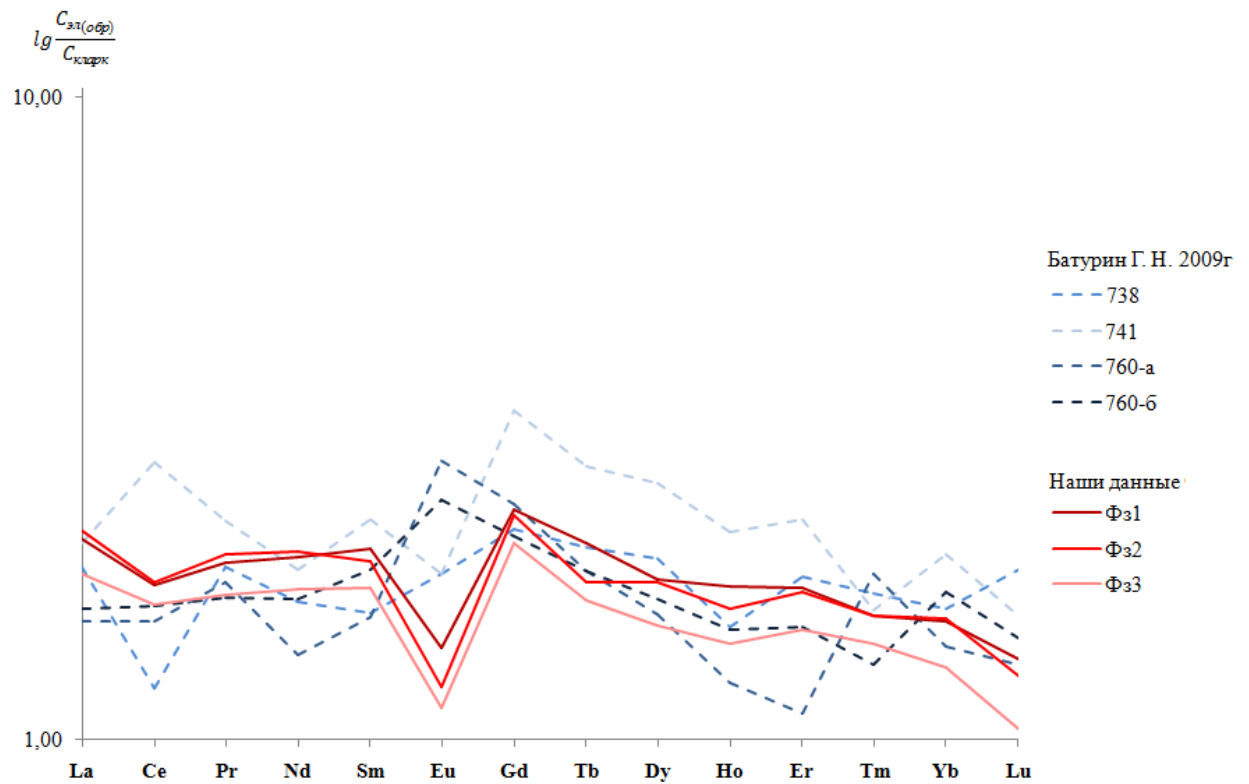


Рис. 4.5. Распределение редкоземельных элементов в конкрециях. Содержание нормализовано по Li, Schoonmaker, 2003.

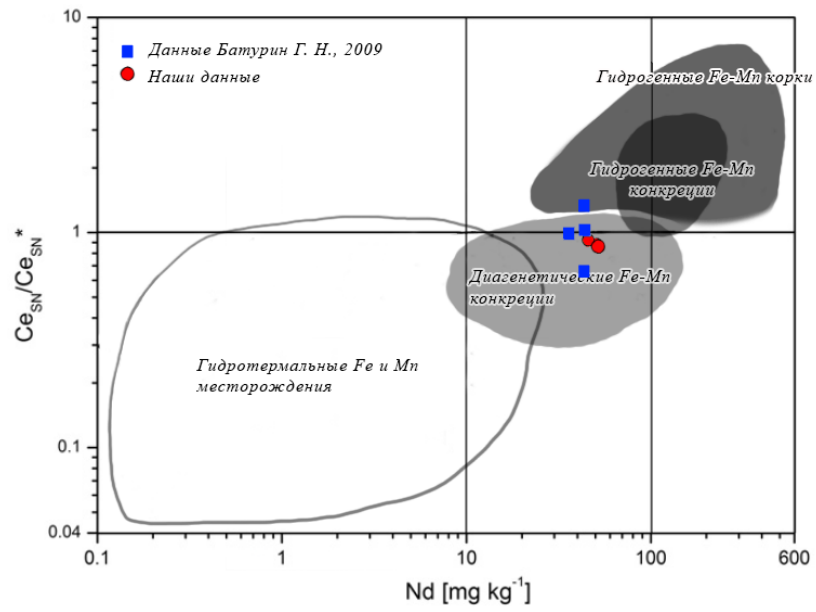


Рис. 4.6. Генетические типы железомарганцевых конкреций по соотношению Ce/Ce* к Nd. Поля выделены по Bau et. al (2014).

Выводы

В ходе проведенных исследований железомарганцевые конкреции Финского залива были поделены на восемь групп на основе их морфологии. Все образцы были отсняты при помощи современного оптического микроскопа, что позволило получить качественные фотографии. Морфология конкреций оказалась очень разнообразной. Встречаются и почти правильной сферической формы конкреции, и овальные желвакообразные. Интересными оказались плоские и тарелкообразные конкреции, где невооруженным глазом можно увидеть центры образования – гранитные гальки различных размеров.

Впервые при исследовании балтийских конкреций был использован метод рентгеновской томографии. Этот неразрушающий метод позволил увидеть внутреннее строение конкреции без распиливания образца. В дальнейшем этот метод может быть использован как подготовительный для приготовления препаратов. Все исследованные конкреции характеризуются концентрической зональностью с четко выраженными ритмами. В качестве ядер, помимо обломков пород, наблюдаются обломки ранее образованных конкреций и комочки уплотненного осадка.

Главными марганцевыми минеральными фазами конкреций являются бернессит, тодорокит и, возможно, бузерит. Наличие последнего еще требует подтверждения. Гидроксиды железа представлены преимущественно аморфным веществом.

Были получены данные о содержании макро-, микро- и редкоземельных элементов. Наряду с железом и марганцем были установлены повышенные концентрации Co, Ni, Cu, Zn, P, Sr, Y, Ba и U. Нормирование на алюминий концентраций элементов показало, что ряд элементов (Na, Al, Sc, Ti, Zr, Hf, Ta, Th) являются литогенными и были привнесены в составе обломочного материала. Анализ геохимических данных показал, что на основе содержания микроэлементов нельзя различить конкреции гидротермального и диагенетического происхождения. Однако это возможно сделать, основываясь на содержании редкоземельных элементов. По соотношению цериевой аномалии к неодиму железомарганцевые конкреции Финского залива можно отнести к диагенетическим отложениям.

Список литературы

Ануфриев Г. С., Болтенков Б. С. Железомарганцевые конкреции Балтийского моря: состав, изотопы гелия, скорость роста // Литология и полезные ископаемые. 2007. Т. 42. №3. С. 267-272.

Атлас геологических и эколого-геологических карт Российского сектора Балтийского моря / гл. ред. Петров О. В. – СПб.: ВСЕГЕИ. 2010. 78 с.

Батурин Г. Н., Рогинская Н. 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.

Батурин Г. Н. Геохимия железомарганцевых конкреций финского залива, Балтийское море // Литология и полезные ископаемые. 2009. Т. 44. №5. С. 451-467.

Батурин Г. Н., Дубинчук В.Т. О составе железомарганцевых конкреций Рижского залива (Балтийское море) // Океанология. 2009. Т. 49. №1. С. 121-130.

Батурин Г. Н. Вариации состава железомарганцевых конкреций Карского моря // Океанология. 2011. Т. 51. №1. С. 153-161.

Варенцов И. М. Геохимические аспекты формирования железомарганцевых руд в современных шельфовых морях // Проблемы литологии и геохимии осадочных пород и руд. М.: Наука, 1975. С. 150-165.

Варенцов И. М., Блажчишин А. И., Соколова Г. Б. Региональные вариации минерального состава железомарганцевых конкреций и корок, Балтийское море // Конкреции и конкреционный анализ. М.: Наука, 1977. С. 180-190.

Вербицкий В. Р., Вербицкий И. В., Васильева О. В., Саванин В. В. и др. Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1 : 1 000 000 (третье поколение). Серия Центрально-Европейская. Листы О-35 – Псков, (N-35), О-36 – Санкт-Петербург. Объяснительная записка. – СПб.: Картографическая фабрика ВСЕГЕИ, 2012, 510 с. + 18 вкл.

Горшков А. И., Батурин Г. Н., Березовская В. В. И др. Минералогия и генезис захороненных конкреций Балтийского моря // Докл. АН СССР. 1993. Т.330. №1. С. 79-83.

Добровольский А. Д., Залогин Б. С. Моря СССР.: М., Изд-во МГУ, 1982. 192 с.

Дроздова А. Н., Шульга Н. А. Железомарганцевые конкреции Карского моря // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2018. №3. С. 115-120.

Жамойда В. А., Григорьев А. Г. Взаимосвязь между процессами конкрециеобразования и качеством природной среды в Финском заливе (Балтийское море) // Полезные ископаемые континентальных шельфов. СПб.: ВНИИОкеанология, 2005. С. 59-60

Опекунов А. Ю., Смирнов А. Н., Янишевская Ю. М. Количественная оценка сорбционного потенциала железомарганцевых конкреций Финского залива к фосфору // Вестник Санкт-Петербургского университета. 2014. С.7. №2. 98-107.

Самойлов И. В., Титов А. Г. Железо-марганцевые желваки со дна Черного, Балтийского и Баренцева морей // Труды геологического и минералогического музея. 1922. Т.3. С. 25-112.

Сметанникова О. Г., Франк-Каменецкий В. А. Методологические указания по рентгеновскому исследованию оксидов и гидроксидов марганца.: Л., 1988. 32 с.

Bau M., Schmidt K., Koschinsky A., Hein J., Kuhn T., Usui A. Discriminating between different genetic types of marine ferro-manganese crusts and nodules based on rare earth elements and yttrium // Chemical geology. 2014. V. 381. P. 1-9.

Bonatti E., Kraemer T., Rydell H. Classification and genesis of submarine iron-manganese deposits // Papers from a Conference on Ferromanganese Deposits on the Ocean Floor // Natl. Sci. Found. 1972 P. 149–166.

Bostrom K., Wiborg L., Ingri J. Geochemistry and origin of ferromanganese concretions in the Gulf of Bothnia // Marine Geology. 1982. V. 50. < 1. P. 1–24.

Grewingk K. Submarine exposure of eastern Baltic dolomite // Sitzungsberichte der Naturforschergesellschaft der Universitat Dorpat. 1884. B. 6. S. 83–86.

Gripenberg S. The study of the sediments of the North Baltic and adjoining seas // Merentutkimus. Julk. Havsfors. Schrift. 1934. V. 96. P. 1–231.

Hein J.R., Koschinsky A., Halbach P. et al. Iron and manganese oxide mineralization in the Pacific // Manganese Mineralization: Geochemistry and Mineralogy of Terrestrial and Marine Deposits / Eds K. Nickolson, J.R. Hein, B.Bühn, S. Dasgupta / Geol. Soc. Spec. Publ. Lond. 1997 V. 119 P. 123–138.

Josso P., Pelleter E., Pourret O., Fouquet Y., Etoubleau J., Cheron S., Bolliner C. A new discrimination scheme for oceanic ferromanganese deposits using high field strength and rare earth elements// Ore Geology Reviews. 2017. V. 87. P. 3-15.

Li Y.-H., Schoonmaker J. E. Chemical composition and mineralogy of marine sediments// Treatise on Geochemistry. V.7. 2003. P. 1-35.

Rollinson H. R. Using geochemical data: evaluation, presentation, interpretation. – Harlow: Pearson / Prentice Hall, 1993. 352 p.

Vereshchagin O. S., Perova E. N., Brusnitsyn A. I., Ershova V. B., Khudoley A. K., Shilovskikh V. V., Molchanova E. V. Ferro-manganese nodules from the Kara Sea: Mineralogy, geochemistry and genesis // Ore Geology Reviews. 2019. V. 106. P. 192-204