

БИОГЕННЫЕ МИНЕРАЛЬНЫЕ ФАЗЫ ЖЕЛЕЗОМАРГАНЦЕВЫХ
КОНКРЕЦИЙ**Лысюк Г.Н., Лысюк А.Ю.**

Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар

BIOGENIC MINERAL PHASES OF FERROMANGANESE NODULES

Lysyuk G.N., Lysyuk A.Y.

Institute of geology Komi SC UB RAS, Syktyvkar

Оксиды марганца — одни из наиболее распространенных и важных в практическом значении объектов, в образовании и трансформации которых активную роль играют микроорганизмы. Объектами наших исследований были рудные наноразмерные фазы пелагических железомарганцевых конкреций Тихого океана (зона Клирион-Клиппертон) и шельфовых конкреций Балтийского моря.

В железомарганцевых конкрециях одной из наиболее распространенных минеральных фаз являются рентгеноаморфные оксиды марганца. Экспериментальные исследования по высокотемпературным фазовым трансформациям позволили нам диагностировать данную фазу как тодорокит, а анализ электронно-микроскопических снимков позволяет связать его происхождение с деятельностью бактерий. Еще одним проявлением бактериального фактора в процессе роста конкреций и формировании марганцевых тонкодисперсных минералов является обнаруженное нами наличие цианобактериального мата в межслоевом пространстве конкреций. Состав цианобактериального мата (%): MnO 48.35, Fe₂O₃ 6.23, MgO 8.67, Al₂O₃ 5.05, SiO₂ 4.45, NiO 3.63, Na₂O 2.30, CuO 2.19, CaO 1.31, K₂O 0.68.

Электронно-микроскопические исследования внутренних зон конкреций показали широкое развитие биопленок в межслоевом пространстве конкреций. Такие биопленки сложены бактериями веретенообразных, палочковидных, кокковидных форм и нитчатых чехлами бактерий. Состав бактериальной массы составляет (%): MnO 28.34, Fe₂O₃ 17.14, SiO₂ 7.11, CaO 2.41; TiO₂ 1.90, Na₂O 1.74, Al₂O₃ 1.73, MgO 1.30, P₂O₅ 1.25, SO₃ 1.25, CoO 0.68, NiO 0.53, K₂O 0.50.

Конкреции Балтийского моря образуются в зоне шельфа, где глубина не превышает 100м. Исследованные нами образцы конкреций Балтийского моря представляют, в основном, сферические образования. Средний размер таких конкреций колеблется в пределах 0.5-1.5см. Иногда встречаются полиядерные конкреции, не обладающие определенной формой. Их средний размер составляет 1.5-2.5см. По результатам дифрактометрического исследования основная масса рудного вещества железомарганцевых конкреций рентгеноаморфна. Среди рудных кристаллических фаз определены: 10Å фаза,

7Å фаза - бернессит и вернадит. Диагностика 10Å фазы производилась путем изучения ее устойчивости при высокотемпературном нагреве. Наиболее распространенная 10Å фаза в изученных конкрециях представлена тодорокитом. В меньшей степени содержатся асболан и бузерит. Железосодержащие минеральные фазы конкреций находятся в рентгеноаморфном состоянии. Их диагностика проводилась методом мессбауэровской спектроскопии. Судя по полученным спектрам при отжиге сначала γ -FeOОН и несколько медленнее вторая железо-марганец-оксидная фаза преобразуются в новые фазы железа с секстетной магнитной структурой спектра. Конечными продуктами отжига является гематит α -Fe₂O₃, обуславливающий магнитную структуру в спектре и его марганецсодержащий аналог – (Mn,Fe)₂O₃ причем на долю гематита приходится более 70% железа.

Детальное изучение внешней поверхности конкреций показало, что железо-марганцевые оксиды образуют либо натечные формы, состоящие из наноразмерных чешуек, либо образуют микроглобулы. Наиболее распространены железо-марганцевые сферолиты с включением фосфора в их составе (в%): MgO –1.84; Al₂O₃ –5.96; SiO₂ –15.97; P₂O₅ – 3.56; K₂O – 1.20; CaO – 2.20; MnO –18.52; Fe₂O₃ –24.54; BaO – 0.77. Размер подобных глобул не превышает 2μm. Поверхность глобул состоит из наноразмерных чешуек. Подобная структура поверхности аналогична поверхности бактерий, чехол которых выполнен минерализованным гликокаликсом. Глобулярная структура характерна не только для железо-марганцевых образований на поверхности конкреций. Среди примесных минералов были обнаружены кварц, каолинит, глауконит, иллит, апатит, циркон, ильменит, кальцит, пирит, монацит, полевой шпат, барит, монтмориллонит, а также зерна самородных металлов.

Апатит в виде микрозерен встречается редко, несмотря на высокое содержание фосфора. Размер зерен в пределах 20-30 мкм. Циркон в образцах многочисленен. Большинство зерен имеет кристаллографические очертания, иногда сильно трещиноваты. Содержание гафния от 1,63 до 4.83%. Размеры зерен 7-40 мкм. Монацит представлен зернами размером 3-10 мкм. Содержание редкоземельных металлов в%: (La₂O₃ от 3.76 до 13.67%, Ce₂O₃ от 7.52 до 27.40%, Nd₂O₃ от 1.13 до 9.98%, ThO₂ от 2.06 до 4.90%, Pr₂O₃ до 2.48%). Наблюдается отдельные микрозерна барита размером 7-8 мкм (BaO – 56.72%, SrO – 1.54%).

При исследовании с помощью электронного микроскопа найдено зерно с высокой концентрацией радиоактивных элементов (размер зерна 6-7 мкм). Концентрация Y₂O₃ до 2.19%, ThO₂ от 5.45% до 7.09%, UO₃ от 36.28% до 50.72%, PbO от 9.96% до 13.96%, Ce₂O₃ до 1.24%. Обнаружено зерно размером 7×11 мкм. Оно состоит из светлой, относительно гладкой, и темной глобулярной части. Светлая часть представляет собой торит, а темная глобулярная часть – силикат тория. Содержание V₂O₅ – 0.97-4.80%, Ce₂O₃ – 1.09-4.21%, Nd₂O₃ – 1.24-5.81%, ThO₂ – 19.27-31.99%.

На основе проведения рентгеноструктурных, электронно-микроскопических и химических исследований определены критерии различия строения и состава железомарганцевых конкреций шельфовой зоны и глубинных областей океана; на основе систематизации имеющихся литературных данных и собственных экспериментальных работ установлены основные закономерности формирования тонкодисперсных оксидов марганца, формирующихся в разных глубинных зонах океанического дна; установлена роль биогенного фактора в марганцеобразовании на дне океана; выявлена зональность распределения радиоактивных элементов в шельфовых зонах конкреций. Особое значение имеют результаты по выявлению самостоятельных минеральных фаз урана и тория, что свидетельствует об активной сорбции радиоактивных элементов шельфовыми конкрециями в определенные периоды их роста, что позволяет их рассматривать как геодатчики экологического мониторинга.