

И. И. ВОЛКОВ, А. Г. РОЗАНОВ, Т. А. ЯГОДИНСКАЯ  
МИКРОКОНКРЕЦИИ ПИРИТА В ОСАДКАХ ЧЕРНОГО МОРЯ

(Представлено академиком Н. М. Страховым 9 III 1970)

На склоне Анатолийского (малоазиатского) побережья восточной части Черного моря обнаруживаются сульфидные образования в виде шариков, друз, палочек, а также в виде кусочков дерева, веточек водорослей, ткани которых частично или полностью замещены сульфидами железа. Мы наблюдали эти образования на глубинах 300—1300 м в подповерхностном слое очень плотной серой новоэвксинской глины, которая в местах крутого склона выходит на поверхность осадков. Отсутствие здесь более поздних отложений объясняется их оползанием под действием силы тяжести или вследствие тектонической деятельности. Это характерно для осадков крутого континентального склона Кавказского и Анатолийского побережья.

Отбор проб осадков производился при помощи дночерпателя, с борта судна «Академик С. Вавилов». Дночерпатель давал возможность получать образцы верхних 20—25 см отложений черноморского дна. Отобранные куски глины взмучивались в морской воде, легкая глинистая фракция сливалась, а оставшаяся на дне лотка тяжелая фракция собиралась, промывалась спиртом, высушивалась на воздухе и отделялась под микроскопом от ракушки и несulfидных обломочных минералов размерности крупного и мелкого алеврита и песка. Затем производилось разделение при помощи магнитной иглы на магнитную и немагнитную фракции. В некоторых случаях удавалось выделить слабомагнитную фракцию. Размеры сульфидных образований меняются от зерен диаметром  $< 1$  мм до сростков в виде палочек диаметром  $\sim 1$  мм и длиной до 10—12 мм. В полученных образцах было произведено определение содержания общего железа, различных форм серы (<sup>1</sup>), органического углерода и карбонатов, а также кальция. Анализу были подвергнуты также образцы вмещающего ила, в которых, кроме того, были определены реакционно-способные формы железа.

Осадки, включающие сульфидные образования, практически не содержат свободного сероводорода ( $< 1$  мг/л  $H_2S$ ). Содержание сульфидной серы, характеризующей наличие моносulfида железа, весьма низко (0,01—0,06% S). Максимальное количество сульфидной серы (0,06%) наблюдалось на ст. № 1666—(II) и, по-видимому, обязано своим происхождением не повышенному содержанию моносulfида, рассеянного в массе осадка, а наличию в иле вкраплений с высоким содержанием сульфидной серы. Содержание пиритной серы изменяется от 0,20 до 1,27%, что свидетельствует о присутствии во всех образцах исследованных осадков пирита. Количество сульфатов во всех образцах практически одинаково (0,08%) и определяется содержанием их в иловой воде, пропитываемой рассматриваемые илы. Отмечается также очень незначительное содержание свободной серы. Карбонатность осадков составляет 13,2—33,0%  $CaCO_3$ , содержание органического углерода ( $C_{орг}$ ) изменяется от 0,40 до 0,93%, что характерно для новоэвксинских отложений моря. Реакционно-способное железо (легкорастворимое в разбавленной серной кислоте) представлено главным образом двухвалентным железом, содержание  $Fe^{2+}$  составляет только 0,02—0,05%.

Приведенные факты аналогичны уже известным данным о новоэвксинских отложениях Черного моря (<sup>2-4</sup>) и характеризуют ту обстановку, в ко-

торой происходит образование изучаемых стяжений сульфидов железа. Отметим также в качестве важной характеристики условий образования этих сульфидов наличие непосредственного контакта рассматриваемых новоевксинских осадков с наддонной морской водой, содержащей свободный  $H_2S$ .

По соотношению между формами железа и серы, по содержанию восстановленных форм серы — производных сероводорода изучаемые отложения материкового склона очень близки к верхнему слою новоевксинских отложений глубоководной центральной части Черного моря, измененному под воздействием сероводорода древнечерноморских отложений<sup>(3,4)</sup>. Разница только в том, что в глубоководных осадках  $H_2S$  проникает в новоевксинские отложения из сильновосстановленных древнечерноморских, а в изучаемых новоевксинских осадках материкового склона, выходящих на поверхность дна, источником свободного  $H_2S$  является наддонная вода.

Данные по химическому составу сульфидных образований приведены в табл. 1. Результаты анализа показывают, что немагнитные образцы представлены почти чистым пиритом (обр. № № 1; 2; 5; 7), содержащим большую или меньшую механическую примесь силикатного материала (нерастворимый остаток). Содержание серы в этих образцах несколько занижено по отношению к формуле  $FeS_2$  (средняя формула  $FeS_{1,83}$ ). Это можно объяснить, по-видимому, присутствием в конкрециях небольшого количества несulfидного железа, содержащегося в терригенной примеси (нерастворимый остаток), а также за счет небольшой примеси «моносulfида» железа (сulfидная сера в табл. 1). Употребляя термин «моносulfид», мы имеем в виду сulfиды железа, разлагаемые разбавленной  $HCl$  при нагревании. Соотношение железа и серы в нем, по некоторым данным<sup>(4)</sup>, не обязательно равно единице. Магнитные образцы (№ № 4; 6; 9) характеризуются повышенным содержанием сulfидной серы. Носителем магнитных свойств является магнитная фаза, являющаяся сulfидом железа, разлагаемым разбавленной соляной кислотой. При кислотном разложении часть сulfидной серы выделяется в виде сероводорода (собственно сulfидная сера), а другая часть (как видно из табл. 1) выделяется в виде свободной серы. Природа этого сulfида близка к природе мельниковита. Полностью отделить магнитную фазу от немагнитной не удается вследствие их очень тесного взаимного прорастания. Вследствие этого состав магнитных образцов, согласно табл. 1, изменяется от  $FeS_{1,22}$  для обр. № 6, содержащего 1,35% пиритной серы, до  $FeS_{1,78}$  для обр. № 4, содержащего 40,67% пиритной серы и соответственно 23,28 и 1,81% сulfидной серы. Для проявления образом пирита магнитных свойств достаточно, если судить по количеству сulfидной серы, менее 1% примеси магнитного сulfида (обр. № № 3 и 8).

Примесь несulfидной части, представленной в основном силикатами, которую характеризует содержание нерастворимого остатка (табл. 1), в изучаемых образцах микроконкреций изменяется от 1,00 до 9,67%. Содержание углерода органического вещества колеблется от 0,51 до 0,99%. Из других примесей следует отметить присутствие во всех образцах небольшого количества карбонатов (0,20—0,91% в расчете на  $CO_2$ ) и кальция, обнаруженного не во всех случаях. Наибольшее содержание кальция, в расчете на  $CaO$  равно 0,43%, обнаружено в образце немагнитного сulfида со ст. № 1679.

Таким образом, описываемые конкреции сulfидов железа в части немагнитных образцов представляют практически чистый пирит, в другой магнитной части содержат наряду с пиритом различное количество сulfидов, представляющих переходные формы от моносulfида к пириту. Все эти сulfидные образования имеют характер конкреций и тем самым отличаются от мелкораспыленного пирита и магнитных сulfидов распространенных в современных и древнечерноморских отложениях Черного моря. Конкреционные образования сulfидов в черноморских осадках неоднократно отмечались ранее<sup>(5-8)</sup>.

Таблица 1

## Результаты химического анализа сульфидных конкреций

№ обр.	№ станции	Координаты	Глубина, м	Горизонт, см	Степень магнитности	Формы серы, %						S:Fe атомное	Н.о., %	Сорг, %	
						сульфидная	сульфатная	свобод. до разлож.	свобод. после разлож.	пиритная	ΣS				
1	1635	42°16'8 с. ш. 34°54'5 в. д.	1015	1—16	Не магнитная	0,09	—	—	—	—	45,27	42,20	1,86	1,88	0,99
2	1665	41°25'5 с. ш. 37°25'0 в. д.	1030	2—17	»	0,11	—	—	—	—	44,50	42,90	1,81	1,00	0,57
3					Слабо магнитная	0,34	0,98	0,80	0,84	42,09	44,25	40,98	1,87	3,78	—
4	1666 — (I)	41°14'0 с. ш. 37°53'8 в. д.	400	2—12	Магнитная	1,81	0,81	1,06	1,68	40,67	44,97	43,77	1,78	1,53	—
5					Не магнитная	0,11	—	—	—	43,03	41,50	1,80	3,42	0,81	
6	1666 — (II)	41°14'0 с. ш. 37°53'8 в. д.	340	10—20	Магнитная	23,28	0,49	1,27	10,19	1,35	35,31	50,30	1,22	7,47	0,83
7	1679	41°36'6 с. ш. 41°10'3 в. д.	1295	1—20	Не магнитная	0,13	—	—	—	—	40,66	38,50	1,84	9,67	0,65
8					Слабо магнитная	0,36	0,60	0,62	0,94	37,82	40,85	1,69	7,12	0,67	
9					Магнитная	5,83	0,72	0,92	3,43	29,71	39,69	44,75	1,54	5,56	0,51

Немагнитные образцы сульфидов по внешнему виду, размерам и составу ближе всего стоят к конкрециям серного колчедана, найденным Н. И. Андрусовым и изученным А. Г. Титовым<sup>(9)</sup>. Магнитные образцы очень близки по химическому составу к ранее изученным И. И. Волковым и Э. А. Остроумовым конкрециям сульфидов железа<sup>(10)</sup>. Эти конкреции образуются в верхней части новоевксинских отложений на границе исчезновения свободного сероводорода. Механизм их образования объясняется встречной миграцией коллоидных растворов моносulfида железа и свободного сероводорода сверху, со стороны вышележащих древнечерноморских отложений и двухвалентного железа снизу из более глубоких слоев новоевксинских отложений. Подобное диагенетическое перераспределение приводит к образованию сульфидных прослоев, а затем и сульфидных конкреций. В случае крутого склона Анатолийского побережья, где новоевксинские отложения выходят на поверхность осадков, механизм образования конкреций пирита, по-видимому, связан с проникновением сероводорода в толщу осадков из контактирующей с ними морской воды. Образующийся моносulfид в диагенетическом процессе перераспределения и кристаллизации дает начало конкрециям. Бесспорно, какую-то роль в этом процессе играет и собственное органическое вещество вмещающих конкреции осадков, так как рассматриваемые сульфиды часто замещают раковины, кусочки дерева и т. п. Однако собственное органическое вещество (при таком небольшом общем его содержании в осадках) ограничивается обычно ролью микроочага восстановления сульфатов, что приводит к образованию ступок моносulfида железа, заполняющего пустоты створок раковин, ходы червей, импрегнирующего веточки и кусочки древесины и водорослей. Процесс пиритизации моносulfида в таких случаях очень замедлен, так как на месте образуется мало  $H_2S$  и его недостаточно для осуществления этого процесса. При изучении превращений сульфидов железа в современных черноморских осадках отмечалось, что свободный  $H_2S$  способствует более быстрому и полному переходу моносulfида железа в пирит<sup>(11)</sup>. Образование пирита в поверхностном слое новоевксинской глины, соприкасающейся с морской водой, также происходит под воздействием сероводорода, диффундирующего в осадки из водной толщи. Таким образом, происшедшие диагенетические преобразования изучаемых осадков и образование сульфидных конкреций (а также и их состав) являются вторичными диагенетическими преобразованиями и, в конечном итоге, обязаны главным образом сероводороду, пришедшему извне в результате миграции.

Ранее было высказано предположение<sup>(4)</sup>, что состав и структура конкреций, содержащих магнитные формы сульфидов, являются промежуточными — переходными к пириту. Обнаружение конкреций пирита, условия образования которых полностью (с химической точки зрения) совпадают с условиями образования глубоководных новоевксинских сульфидных конкреций, подтверждает правильность этого предположения. Подтверждается это и составом конкреций со ст. № № 1665 и 1679, которые наряду с немагнитными сульфидами, представленными пиритом, содержат магнитные, где в большем или меньшем количестве присутствуют моносulfид и мельниковит. Здесь мы наблюдаем процесс раскристаллизации сульфидов в его развитии.

Институт океанологии им. П. П. Ширшова  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
25 II 1970

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> И. И. Волков, Тр. ин-та океанол. АН СССР, **33**, 194 (1959). <sup>2</sup> Н. М. Страхов, Сборн. К познанию диагенеза осадков, Изд. АН СССР, 1959, стр. 92. <sup>3</sup> Н. М. Страхов, Литол. и полезн. ископ., № 1, 7 (1963). <sup>4</sup> И. И. Волков, Тр. Инст. океанол. АН СССР, **67**, 101 (1964). <sup>5</sup> Г. Ю. Бутузова, Литол. и полезн. ископ., № 4, 3 (1969). <sup>6</sup> А. Д. Архангельский, Бюлл. МОИП, отд. геол., **12**, в. 3, 431 (1934). <sup>7</sup> Д. М. Раузер-Черноусова, Изв. АН СССР, VII сер., отд. физ.-матем. наук, № 3, 273 (1928). <sup>8</sup> Э. А. Остроумов, Тр. Инст. океанол. АН СССР, **7**, 70 (1953). <sup>9</sup> А. Г. Титов, Изв. Асс. н.-и. инст. при физ.-матем. ф-те I МГУ, в. 1—2, 46 (1928). <sup>10</sup> И. И. Волков, Э. А. Остроумов, ДАН, **116**, № 4, 645 (1957). <sup>11</sup> И. И. Волков, Тр. Инст. океанол., АН СССР, **50**, 68 (1961).