

УДК 553.21 (262.5)

Л.Е. ШТЕРЕНБЕРГ

СОСТАВ И СТРОЕНИЕ Fe—Mn-КОНКРЕЦИЙ ЧЕРНОГО МОРЯ

Несмотря на почти столетний период, прошедший после открытия на дне Черного моря Fe-Mn-конкреций, их минеральный состав и строение пока еще изучены недостаточно.

Судя по опубликованным данным, большинство исследователей, рассматривающих особенности осадко- и рудонакопления в Черном море, и главным образом в Каламитском заливе, где Fe-Mn-стяжения имеют наибольшее развитие, основное внимание уделяли описанию их внешнего вида и определению химического состава. Микроскопическое строение этих образований мало кем рассматривалось. Так же мало на сегодня данных об их минеральном составе. Не до конца раскрытыми оказались эти вопросы и после достаточно крупных (отобрано и изучено различными методами 29 колонок донных осадков), сравнительно недавно проведенных работ по изучению Fe-Mn-образований в Каламитском заливе, выполненных под руководством академика АН УССР Е.Н. Шнюкова сотрудниками Института геологических наук и геохимии и физики минералов АН УССР (Шнюков и др., 1973; Шнюков, 1981).

В настоящей статье сделана попытка восполнить эти пробелы. Материалом для нашей работы послужили образцы Fe-Mn-конкреций, отобранные во время экспедиции на НИС "Академик Орбели" в 1982 г. в основном на станции 2, находящейся в центральной части Каламитского рудного поля (44° 56,5' с.ш., 33° 42,4' в.д., глубина 100 м). Дополнительно для исследования были использованы Fe-Mn-конкреции из разных пунктов этого залива, переданные нам ранее И.И. Волковым и другими сотрудниками Института океанологии АН СССР.

При изучении Fe-Mn-конкреций применен комплекс методов, включающих макро- и микроскопию (проходящий и отраженный свет), рентгеновский и химический анализы, а также метод микродифракции электронов.

Н.И. Андрусов (1890), одним из первых обнаруживший Fe-Mn-конкреции в Черном море, отмечает, что напротив мыса Тарханкут драгой со дна были подняты весьма любопытные небольшого размера бурые желвачки, имеющие продолговатую форму, выпуклые с одной стороны и вогнутые с другой. Эти желвачки представляют стяжения железистого характера вокруг створок *Modiola*.

А. Остроумов (1891), также участвовавший в Черноморской глубоководной экспедиции, сообщает о больших количествах окиси железа на дне в различных пунктах Черного моря. Она осаждается на створках раковин *Modiola*, *Syndosmya*, *Cardium* и на илстых трубках щетинконогих червей *Melinna*. В некоторых местах окись железа толстым кольцом покрывает раковину, в других же проявляется в виде тонкого ободка вокруг створки.

Я.В. Самойлов и А.Г. Титов (1922) для описания конкреций Черного моря использовали образцы, переданные Н.И. Андрусовым и рядом других исследо-

Таблица 1

Средний химический состав Fe-Mn-конкреций типа обрастания раковин, %

MnO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O
13,5	39,49	2,13	14,4	3,94	2,44	0,07	0,14
8,77	37,92	2,44	11,9	6,23	1,73	—	—
10,8	31,34	3,90	14,2	3,36	2,30	0,70	1,52
9,62	29,54	5,05	15,86	3,22	2,64	0,76	1,60

вателей. Они также подчеркивают приуроченность Fe-Mn-конкреций к раковинам двустворок, главным образом *Modiola*. Судя по данным этих авторов, Fe-Mn-отложения, как правило, располагаются в форме валика вдоль всего края раковины, который имеет толщину 2—3 мм и меньше. В ряде случаев все образование ограничивается только краевым валиком, в других — обрастание раковины идет гораздо дальше. На поперечном расколе стяжений видно, что Fe-Mn-валик расположен по обе стороны тонкой створки, которая как бы входит в его середину. При сплошном тонком обрастании раковины *Modiola* наружная поверхность покрова имеет желто-бурый цвет, а внутренняя — черный.

Основным компонентом химического состава конкреций является железо (табл. 1). Марганец значительно уступает ему. Отношение между марганцем и железом равно 0,35. Большие количества CaO и CO₂, вероятнее всего, связаны с тем, что ядром конкреций, как правило, является раковина *Modiola*, хотя некоторая часть их участвует в составе бесспорно установившихся карбонатов марганца (Штеренберг и др., 1977). Обращают на себя внимание также повышенные количества содержания SiO₂. По-видимому, кремнезем является представителем кластогенной примеси, поступающей с терригенным стоком в виде весьма тонких взвесей.

И.И. Волков и В.Ф. Севастьянов (1968) занимались определениями химического состава конкреций вмещающих и подстилающих их осадков, состава придонной, иловой и поверхностной воды. Это позволило им прийти к выводу об активном участии процессов диагенеза в формировании Fe-Mn-конкреций Каламитского залива. По В.Ф. Севастьянову и И.И. Волкову (1966), стяжения располагаются на разделе вода—осадок, приурочиваясь к верхней части (0,5—1 см) окисленного глинистого ила на глубинах 80—140 м. Конкреции имеют лепешковидную или блюдцеобразную форму, в середине которой в качестве центра кристаллизации находится раковина *Modiola* или ее обломки. Толщина обрастания достигает до 4 мм.

Результаты химических анализов конкреций, выполненных И.И. Волковым и В.Ф. Севастьяновым, почти не отличаются от данных, приведенных Я.В. Самойловым и А.Г. Титовым (см. табл. 1). В конкрециях наблюдается довольно высокое содержание органического вещества: лишь наполовину меньше, чем во вмещающих их окисленных илах. Высокие содержания органического вещества в Fe-Mn-конкрециях лишней раз подчеркивают участие процессов диагенеза в их формировании (Страхов и др., 1968). Более того, судя по определениям $S_{орг}$ в конкрециях, можно говорить, что образование аутигенных, диагенетических минералов в них еще не закончилось. Ярким подтверждением этого являются данные, полученные Г.А. Дубининой и Л.М. Толокновой (см.: Штеренберг и др., 1988а), которые свидетельствуют, что в поверхностном окисленном слое осадков, поднятых на станции 2, оказалось 10⁷ клеток марганцевосстанавливающих бактерий и около 10³ клеток сульфатовосстанавливающих бактерий в 1 г сырого ила. Примерно столько же содержалось этих микроорганизмов и в Fe-Mn-конкрециях, поднятых на этой же станции.

	P ₂ O ₅	CO ₂	П. л. л.	C _{орг}	Mn/Fe	Источник
	3,90	3,96	13,8	—	0,35	Самойлов, Титов, 1922
	2,53	9,57	—	0,7	0,25	Севастьянов, Волков, 1966
	2,26	7,48	9,04	—	0,38	Шнюков и др., 1973
	2,11	8,55	5,23	—	0,41	То же*

* Трубчатые конкреции.

В отличие от предшествующих исследователей Е.Ф. Шнюков и др. (1973; Шнюков, 1981) устанавливает не один, а три горизонта Fe-Mn-конкреций: 1) поверхностный, имеющий мощность от 5 до 60 см. Его контуры повторяют примерно контуры береговой линии; 2) погребенный на глубинах 60—100 см в осадках. Мощность второго рудного горизонта изменяется от 10 до 20 см. Он относится к верхнеджемитинскому времени и располагается над слоем илов, обогащенных органическими остатками; 3) третий горизонт конкреций установлен под слоем илов, обогащенных органическими остатками, и относится к джемитинскому времени. Его мощность 30—50 см.

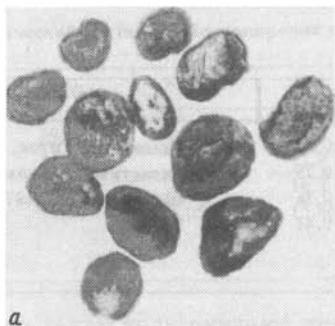
Морфологически конкреции всех трех горизонтов совершенно одинаковы, как одинаковы и их минералогический и химический составы. Только изредка вокруг захороненных в илах конкреций второго и третьего горизонта наблюдаются ярко выраженные околоконкреционные ореолы побурения, свидетельствующие о процессах разрушения и деградации стяжений и выносе из них железа.

Указания на вынос из конкреций в восстановительных условиях в первую очередь железа не совсем правильны. Вначале будет восстанавливаться и удаляться марганец, являющийся более подвижным элементом. Е.Ф. Шнюков и др. (1973) "позабыли" проанализировать иловые отложения, располагающиеся между устанавливаемыми ими тремя горизонтами конкреций. Несколько настораживает и вывод этих авторов о сходном минералогическом и химическом составе конкреций, располагающихся в сильноокисленной и восстановленной зонах.

Е.Ф. Шнюков и др. (1973) в Каламитском поле выделяют три разных типа Fe-Mn-стяжений: 1) створки раковин *Modiola*, реже других моллюсков, обросших гидроокислами железа и марганца, явно господствующих по сравнению с другими образованиями; 2) трубчатые, удлиненной формы, диаметром менее 2,5 мм (встречаются редко); 3) также редко встречающиеся трубчатые образования, но большей длины (до 15 мм) и толщины (внешний диаметр доходит до 6 мм).

В опубликованной позже статье Е.Ф. Шнюков (1981) указывает три типа конкреционных образований на дне Каламитского залива: 1) створки раковин *Modiola* и других, в разной степени обросшие гидроокислами железа и марганца (наиболее развиты); 2) удлиненные трубковидные конкреции длиной до 15 мм и толщиной до 6 мм, также состоящие из гидроокислов железа и марганца; 3) рыхлые рудные сажистые стяжения и пленки. Заметим, что Е.Ф. Шнюков, отмечая наличие сажистых стяжений, не указывает их цвет, размер и форму. Такое описание сажистых конкреций придает им какую-то неопределенность. Неопределенность возникает и по вопросу о пленках гидроокислов железа и марганца. Неясно, существуют ли эти пленки, сложенные гидроокислами железа и марганца, в виде самостоятельных образований (это сомнительно), или они располагаются на оболочках раковин или других (аутигенных, кластогенных) составляющих Fe-Mn-конкреций.

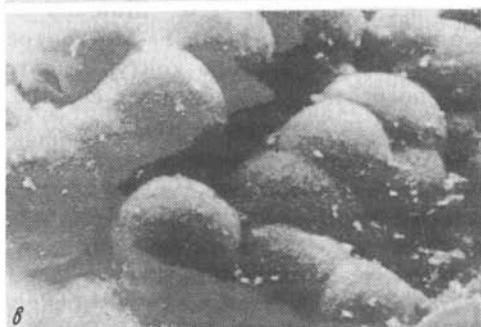
Размеры наиболее развитых Fe-Mn-конкреций в Каламитском рудном поле, связанных с *Modiola* и реже другими организмами, как показали Е.Ф. Шнюков и др. (1973), контролируются размерами раковин и площадью обрастания. Толщина



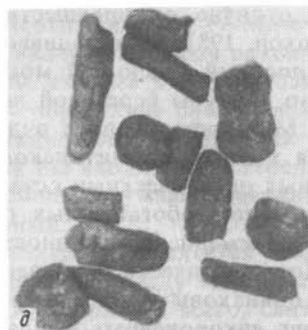
a



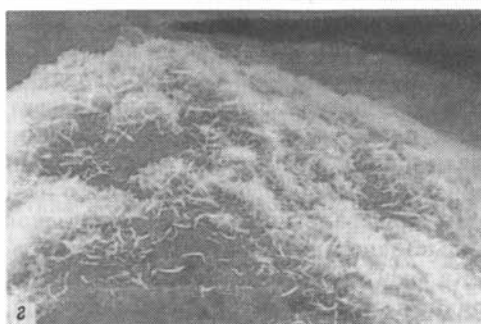
б



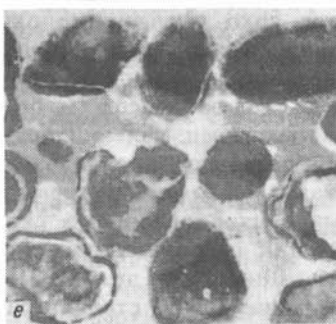
в



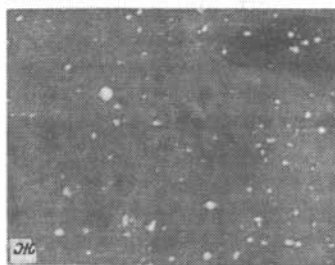
г



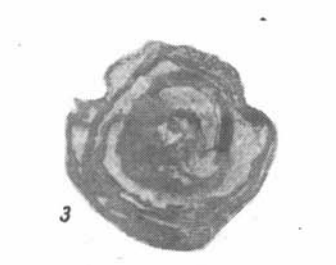
д



е



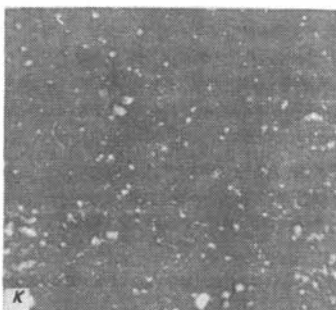
ж



з



и



к

обрастания, по данным этих исследователей, не превышает 3,2 мм. Обрастание створок начинается с отложения гидроокислов в виде валика по краю раковин. В дальнейшем чаще обрастает выступающая, а не вогнутая сторона раковины. Имеются образцы с полностью обросшей выпуклой стороной, причем с внутренней стороны видна раковина. Высшая ступень обрастания — когда раковина покрыта гидроокислами целиком.

Центром формирования весьма хрупких трубчовидных конкреций являются трубочки щетинконогих червей (*Melinna*). Как считают Е.Ф. Шнюков и др., ранее в первичном состоянии они имели большую длину. Внутри этих конкреций по всей длине проходит светлая трубочка диаметром 0,8—1,0 мм, которая резко выделяется на общем темно-буром фоне. В образованиях, имеющих несколько большую длину, удается наблюдать отдельные обломки трубочек червей. Иногда, пишут Е.Ф. Шнюков и др., они почти отсутствуют, но внутри остается канал, заполненный очень рыхлыми гидроокислами железа и марганца. Очевидно, первоначально известковистая трубочка замещалась или пропитывалась гидроокислами, и ее трудно отличить от обрастающих отложений.

Все указанные выше разновидности Fe-Mn-конкреций, по Е.Ф. Шнюкову и др. (1973), характеризуются крайне обедненным набором аутигенных минералов, среди которых наиболее развиты гидроокислы железа и марганца. В значительно меньших количествах установлены сульфиды. Гидроокислы железа сажисты. Они имеют бурый цвет. Среди них наблюдаются тонкие ветвящиеся жилки несколько лучше раскристаллизованных разновидностей. На дебаграммах и дифрактограммах гидроокислы железа рентгеноаморфны. Также рентгеноаморфны гидроокислы марганца. Несмотря на то что Eh придонной воды и верхнего окисленного слоя осадков, где формируются Fe-Mn-конкреции, близки к +450 мВ, на аншлифах среди сажистых агрегатов гидроокислов железа и марганца наблюдаются частые мелкие точки и вкрапленники сульфидов, которые, судя по комплексным исследованиям, относятся к пириту.

Химические анализы наиболее широко распространенных Fe-Mn-конкреций типа обрастаний раковин *Modiola* и трубчатых конкреций приведены в табл. 1. Как видно из данных этой таблицы, по содержанию элементов конкреции трубчатой формы практически не отличаются от конкреций типа обрастания раковин. Не отличаются они и по набору аутигенных и кластогенных минералов.

Проведенное нами изучение Fe-Mn-конкреций, поднятых на станции 2 рейса НИС "Академик Орбели", и конкреций из других станций, отобранных из разных пунктов Каламитского залива, позволило выделить среди них три основных типа: 1) конкреции уплощенной формы, в центральной части которых находится створка, реже целая раковина *Modiola*, а иногда раковины других организмов; 2) конкреции шаровидные и близких к ним форм; 3) конкреции трубчатой формы.

1. Конкреции уплощенной формы, связанные с раковинами *Modiola* или других организмов. Как справедливо подмечено исследователями, изучавшими до нас Fe-Mn-образования Черного моря, их форма, размер и другие внешние морфологические особенности определяются в основном раковинами *Modiola* или других организмов, играющих роль центра кристаллизации, вокруг которых происходит нарастание гидроокислов железа и марганца и других минералов, формирующихся в процессе диагенеза (рис. 1, а).

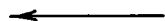


Рис. 1. Внешний вид и строение Fe-Mn- конкреций

а — внешний вид уплощенной конкреции с раковинами *Modiola*; б — продольный срез уплощенной конкреции, свет проходящий, без анализатора, $\times 12$; в — микроглобулы тодорокита и бернессита, $\times 200$; г — то же, $\times 2000$; д — шаровидные и трубчатые конкреции; е — мелкие шаровидные стяжения, свет проходящий, $\times 12$; ж — микрокарбонатные выделения в центральной части шаровидных конкреций, свет проходящий, николи скрещены, $\times 160$; з — поперечный срез трубчатой конкреции, видно зональное строение, свет проходящий, без анализатора, $\times 25$; и — продольный срез трубчатой конкреции, центральная часть; черное — гидроокислы марганца, свет проходящий, без анализатора, $\times 25$; к — микрокарбонатные выделения в стенках трубчатых конкреций, свет проходящий, николи скрещены, $\times 160$.

В работе, посвященной Fe-Mn-образованиям уплощенной формы из озер и ряда морей включая Черное море, было высказано мнение и приведен ряд доказательств в пользу того, что рост этих стяжений происходит при участии микроорганизмов, восстанавливающих и окисляющих такие элементы, как сера, железо и марганец (Штеренберг и др., 1975).

Химический состав различных частей этих стяжений оказался резко отличным. В нижней части конкреций содержания железа наибольшие и составляют около 66% при наименьших содержаниях марганца (0,8%). В боковой части конкреций количество железа несколько преобладает над количеством марганца (соответственно 23 и 16%). В верхней части конкреций соотношение между марганцем и железом близко к единице. Результаты химических анализов хорошо согласуются с данными, полученными при микроскопическом изучении этих стяжений (см. рис. 1,б). В самой нижней, очень тонкой полоске явно преобладали гидроокислы железа. Гидроокислы марганца (ранее мы их относили к псиломелан-вадам, как и все другие рентгеноаморфные гидроокисные соединения марганца) наблюдаются в виде тонких линзовидных образований. В боковой части количество и, главным, толщина полос, представленных гидроокислами марганца, резко возрастают, причем слойки эти занимают почти вертикальное положение, как бы примыкают к железосодержащим слойкам. Доказано присутствие в конкрециях карбонатов марганца сложного состава (Штеренберг и др., 1975).

Показано, что в Fe-Mn-конкрециях, в центральных частях которых располагается раковина *Modiola* с сомкнутыми створками, наблюдаются микроглобульные образования бернессита (см. рис. 1,в,г) и тодорокита, выделения вернадита и фероксигита (Штеренберг и др., 1985а).

Фероксигит (δ -FeOОН), являющийся одной из полиморфных модификаций FeOОН, впервые установлен академиком Ф.В. Чухровым с сотрудниками в илах Тихого океана, в Балтийском, Баренцевом и Карском морях, а также в оглееных почвах Предкарпатья. Фероксигит образует тонкие смеси с глинистыми частицами и с вернадитом. Индивидуальные его выделения, видимые только при очень больших увеличениях, представлены пластиночками с поперечниками 0,1—0,4 мкм (Чухров и др., 1976).

Среди окисных объединений железа и марганца конкреций уплощенной формы, помимо рентгеноаморфных соединений, установлены тодорокит, бернессит, феноксигит, вернадит и гетит. В сложении этих конкреций принимают участие и карбонаты марганца сложного состава, а также кластогенные компоненты. Большая часть из них (кварц, полевые шпаты) вместе с гидроокислами железа и марганца участвует в образовании рудной оболочки. Глинистые минералы в основном наблюдаются в виде отдельных, небольшого размера комочков темно-серого и серого цвета внутри створок *Modiola*. Судя по данным дифрактометрии (рис. 2) исходного, насыщенного глицерином и прокаленного при 550°С материала, основным минералом глин является гидрослюда. Несколько менее развитым оказался каолинит. Мало хлорита и весьма незначительное количество смешаннослойного слюда-монтмориллонита (табл. 2).

2. Конкреции шаровидные и близких к ним форм встречаются значительно реже, чем конкреции типа обрастания. Они имеют также и несколько меньший размер (см. рис. 1,д). Диаметр их изменяется от 2—3 (реже) до 5—8 мм и даже немного больше. Внутреннее строение рассматриваемых образований тесно связано с их размерами. Небольшие стяжения, диаметр которых приближается к 2 мм, как правило, имеют довольно простое строение (см. рис. 1,е). Внутренняя часть их представлена илами, слабо импрегнированными гидроокислами железа. В краевой части этих конкреций наблюдается слой темно-бурого, почти черного цвета, представляющий гидроокислами железа. Самый внешний очень тонкий слой вновь слабо ожелезнен. При скрещенных николях в центре таких конкреций наблюдаются мелкие точечные выделения карбонатов (см. рис. 1,ж). При увеличении размера

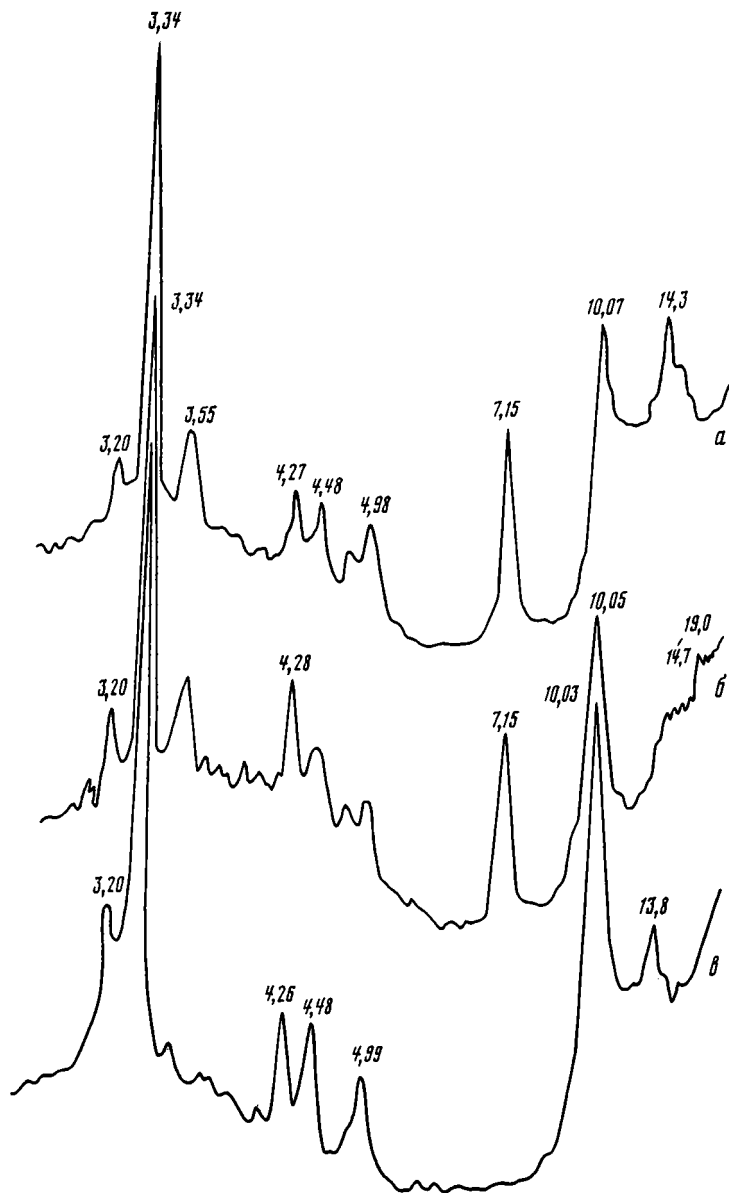


Рис. 2. Рентгendifрактометрические кривые фракции $< 0,001$ мм, выделенной из темно-серых глинистых комков, находящихся внутри раковин *Modiola*

a — исходный образец; *b* — то же, насыщенный глицерином; *c* — то же, прокаленный при 550°C в течение 2 ч

конкреций происходит усложнение их строения. В центральной части их наблюдаются неправильные по форме выделения гидроокислов железа, а внешняя зона стяжения представлена сложно построенными концентрами, состоящими в основном из гидроокислов железа с небольшими линзовидными прослойками гидроокислов марганца. Основными минералами, слагающими Fe-Mn-конкреции шаровидной и близкой к ней формы, являются рентгеноаморфные гидроокислы железа и марганца, кальцит и кварц. Менее распространены полевые шпаты, карбонаты марганца типа манганокальцита — марганцовистого кальцита ($d = 2,99 \text{ \AA}$),

Таблица 2

Минералы, принимающие участие в сложении Fe-Mn-конкреций Каламитского залива Черного моря

Уплощенные конкреции, связанные с раковинами		Шаровидные конкреции и другие близкие к ним формы		Трубчатые конкреции	
кластогенные и биогенные	аутигенные	кластогенные и биогенные	аутигенные	кластогенные и биогенные	аутигенные
Кварц, кальцит, полевые шпаты, много гидрослюда и каолинита, ганца, тодоромало хлорита и кит, бернессит, смешанослойного слюда-монтмориллонита	Рентгеноаморфные гидроокислы железа и марганца, тодоросигит, гетит, сложные карбонаты марганца	Кварц, кальцит, полевые шпаты, главным образом гидрослюда	Рентгеноаморфные гидроокислы железа и марганца, асболанбузерит, марганцовистый кальцит (манганокальцит), гетит, вернадит, фероксигит	Кварц, кальцит, полевые шпаты, главным образом гидрослюда	Рентгеноаморфные гидроокислы железа и марганца, группа карбонатов марганца сложного состава, вернадит, фероксигит, гипс (?), гетит

Таблица 3

Содержания основных компонентов в Fe-Mn-конкрециях шаровидной и трубчатой формы, %

Компонент	Шаровидные	Трубчатые	Компонент	Шаровидные	Трубчатые
Fe ₂ O ₃ вал.	39,70	35,50	C _{опр.}	0,79	0,49
MnO вал.	5,28	3,90	S	0,22	0,13
CO ₂	8,30	4,88	Mn/Fe	0,15	0,12

вернадит, фероксигит и марганцовистый окисный минерал, относимый многими исследователями к 10 Å фазе.

На дифрактограмме исходного образца Fe-Mn шаровидной конкреции (рис. 3, a¹) видны два основных пика при 9,82 Å и 4,8 Å, которые можно было считать тодорокитом, либо смешанослойным асболан-бузеритом, либо бузеритом-I, либо наконец бузеритом-II (Дриц и др., 1985). На дифрактограмме образца конкреции, прогретой в течение 2 час при 110°С (рис. 3, a²), пик 9,82 Å не виден, зато на ней проявляются небольшой по высоте пик 7,04 Å и ряд пиков очень небольшого размера, располагающихся в области между 7 Å и 9,8 Å. Относительно большой по размеру пик 4,8 Å, проявляющийся на дифрактограмме, после его прогрева значительно уменьшен. Это позволяет нам в первом приближении отнести изучаемый марганцевый минерал к неупорядоченному смешанослойному асболан-бузериту (Чухров и др., 1983). Что пики при 9,82 Å и 4,8 Å принадлежат к марганцевой фазе, следует из дифрактограммы (рис. 3, a³) исходного образца, из которого комплексным реактивом (Штеренберг, 1973) удален марганец, а также растворены кальцит и марганцовистый кальцит. Во фракции <0,001 мм, выделенной из шаровидной конкреции после удаления гидроокислов марганца и железа комплексным реактивом, нам удалось обнаружить только гидрослюду. Остальные минералы (каолинит, хлорит и смешанослойный слюда-монтмориллонит), которые участвуют в сложении уплотненных стяжений, из-за небольшого их количества слабо проявляются на рентгенограммах шаровидных конкреций. Конкреции шаровидной формы по содержанию главных компонентов (табл. 3) практически не отличаются от конкреций типа обрастаний раковины *Modiola*, хотя минералогический состав их несколько различен (см. табл. 3).

3. Конкреции трубчатой формы. А. Остроумов (1891) был одним из первых,

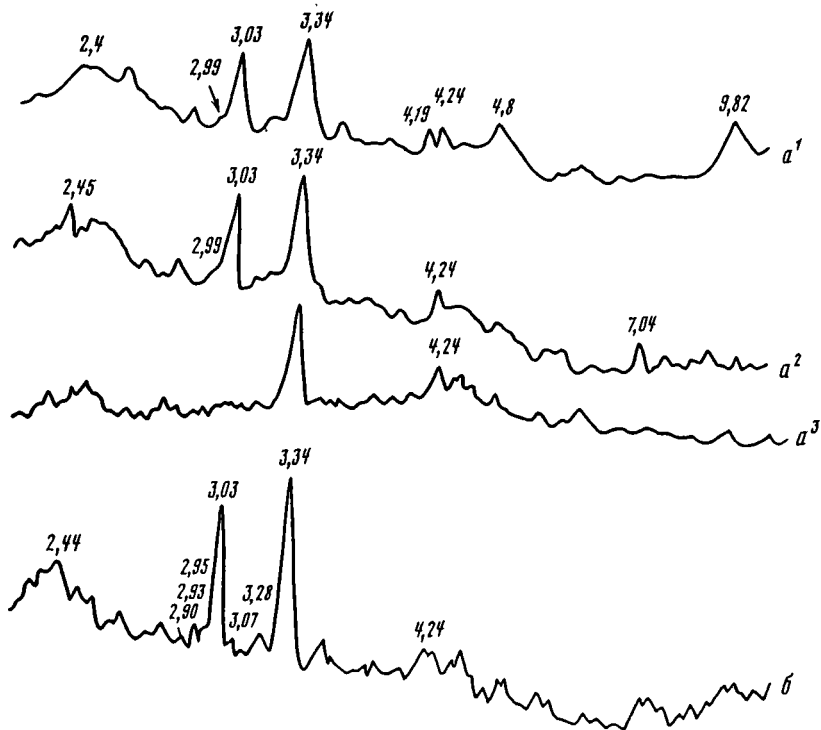


Рис. 3. Рентгendifрактометрические кривые шаровидной и трубчатой конкреций

a^1 — исходный образец шаровидной конкреции; a^2 — то же, после прогрева при 110°C в течение 2 ч; a^3 — то же, после обработки комплексным реактивом; б — образец трубчатой конкреции

кто обратил внимание на наличие среди голубовато-серых и бледно-зеленых илов существенно железистых палочковидных образований, связанных с щетинконогими червями *Melipna*. Нами обнаружены трубчатые конкреции (см. рис. 1, д), имеющие примерно такой же размер, как и трубчатые образования, описанные ранее Е.Ф. Шнюковым и др. (1973). Конкреции эти имеют длину 6—8 мм. Их внешний диаметр достигает 2,3 мм. Часто трубки, сложенные гидроокисными и окисными соединениями железа и марганца, бывают полными, либо внутри центрального канала, достигающего 1—1,2 мм в диаметре, прослеживаются небольшого размера включения беловато-серого материала. Микрорентгеновский анализ, выполненный нами в камере Дебая-Шерера ($\text{CoK}\alpha$ -излучение), показал, что он имеет сложный состав. Беловато-серый материал, частично заполняющий центральный канал трубчатых конкреций, судя по полученным данным, представлен в основном кварцем ($d = 3,34 \text{ \AA}$), кальцитом ($d = 3,03 \text{ \AA}$), гидрослюдой ($d = 9,98 \text{ \AA}$) и полевыми шпатами ($d = 3,20 \text{ \AA}$).

Микрокарбонатные образования устанавливаются и внутри стенок трубок. Они представлены кальцитом и в значительно меньшей степени сложными марганцовистыми карбонатами (см. рис. 1, к; 3, б).

Среди рентгеноаморфных гидроокислов железа, главным образом слагающих стенки трубок, под микроскопом и бинокулярной лупой можно проследить тонкие блестящие стекловидные, тонкие концентрически расположенные окисные образования железа, судя по микрорентгеновским анализам принадлежавшие гетиту ($d = 4,19 \text{ \AA}$ и др.). Количество гетита в столбчатых трубчатых конкрециях настолько мало, что минерал этот, как правило, не улавливается на дифрактограммах (см. рис. 3, б). Имеют место и трубки, закрытые с обеих сторон рудным веществом. В поперечном срезе подобные трубки имеют четко выраженное концентрическое

строение (см. рис. 1,з). В центральных частях этих трубок одно из главных мест занимают сплошные и микроглобулярные выделения гидроокислов марганца (см. рис. 1,и). Сходные по морфологии микроглобулярные выделения марганца наблюдались нами и в Fe-Mn-конкрециях внутри створок *Modiola*. Основными марганцевыми минералами, слагающими микроглобули, были тодорокит и бернессит (Штеренберг и др., 1985а). В трубчатых конкрециях марганцевые минеральные фазы пока нами не определены, поскольку эти микроглобулярные выделения крайне незначительны.

Помимо карбонатов и рентгеноаморфных гидроокислов железа и марганца, согласно рентгеновским анализам и просвечивающей микроскопии, в строении трубчатых конкреций принимают участие вернадит, ферроксигит, кварц, полевые шпаты, глинистые минералы, среди которых основную роль играют гидрослюда, гипс (?) и, как указывалось выше, небольшие по размеру выделения гетита.

Химические анализы трубчатых конкреций свидетельствуют, что они содержат немного меньше марганца и железа, чем шаровидные стяжения и стонения типа обрастания раковин *Modiola*. Меньше в них и остальных анализированных компонентов. Трубчатые конкреции, определяемые нами и Е.Ф. Шнюковым с сотрудниками (1973), заметно различаются (см. табл. 1, 3). По Е.Ф. Шнюкову и др., в трубчатых конкрециях меньше трехвалентного железа и почти в 3 раза больше окислов марганца, в 2 раза больше CO_2 . Значительно более высокая величина и марганцевого модуля (Mn:Fe). Эти сравнительные данные могут свидетельствовать, что состав трубчатых конкреций не всегда одинаков и, вероятно, существенно изменяется в различных частях рудного поля.

ЛИТЕРАТУРА

- Андрусов Н.И. Предварительный отчет об участии в Черноморской глубоководной экспедиции // Изв. Рус. геогр. о-ва. 1890. Т. 26, вып. 2(5). С. 380—409.
- Волков И.И., Севастьянов В.Ф. Перераспределение химических элементов в диагенезе осадков Черного моря // Геохимия осадочных пород и руд. М.: Наука, 1968. С. 163—169.
- Дриц В.А., Петрова В.В., Горшков А.И. и др. Марганцевые минералы микроконкреций в осадках центральной части Тихого океана и их постседиментационные преобразования // Литология и полез. ископаемые. 1985. N 3. С. 17—37.
- Остроумов А. Предварительный отчет об участии в Черноморской глубоководной экспедиции 1891 года // Зап. Новорос. о-ва естествоиспытателей. 1891. Т. 16, вып. 2. С. 11—22.
- Самойлов Я.В., Титов А.Г. Железомарганцевые желваки со дна Черного, Балтийского и Баренцева морей // Тр. Геол. и минерал. музея. 1922. Т. 3, вып. 2. 180 с.
- Севастьянов В.Ф., Волков И.И. Химический состав железо-марганцевых конкреций Черного моря // Докл. АН СССР. 1966. Т. 166, N 3. С. 701—704.
- Страхов Н.М., Штеренберг Л.Е., Калинин В.В., Тихомирова Е.С. Геохимия осадочного марганцево-рудного процесса // Тр. ГИН АН СССР. 1968. Вып. 185. 495 с.
- Чухров Ф.В., Звягин Б.Б., Горшков А.И. и др. Ферроксигит — новая модификация FeOO // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1976. N 5. С. 5—24.
- Чухров Ф.В., Штеренберг Л.Е., Горшков А.И. и др. О природе 10 А марганцевого минерала Fe-Mn-вых океанических конкреций // Литология и полез. ископаемые. 1983. N 3. С. 33—41.
- Шнюков Е.Ф. Железо-марганцевые конкреции Черного моря // Литология и полез. ископаемые. 1981. N 5. С. 71—80.
- Шнюков Е.Ф., Рыбалко С.И., Ломаев Н.А. и др. Каламитское поле конкреций: (Материалы первого рейса НИС "Геохимик"). Киев: ИГФМ, 1973. 49 с.
- Штеренберг Л.Е. К методике обесцвечивания железо-марганцевых образований в прозрачных шлифах // Литология и полез. ископаемые. 1973. N 3. С. 149—150.
- Штеренберг Л.Е., Горшков А.И., Дубинина Г.А. и др. Образование тодорокита и бернессита в Fe-Mn-конкрециях Черного моря // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1985а. N 7. С. 94—98.
- Штеренберг Л.Е., Дубинина Г.А., Степанова К.А. Образование стяжений уплощенной формы // Проблемы литологии и геохимии осадочных пород и руд. М.: Наука, 1975. С. 166—181.
- Штеренберг Л.Е., Жигальцова З.В., Калашникова Н.Л. Карбонаты марганца в железо-марганцевых конкрециях Черного моря // Докл. АН СССР. 1977. Т. 234, N 4. С. 945—948.
- Штеренберг Л.Е., Лаврушин Ю.А., Голубев Ю.К. и др. Железо-марганцевые конкреции Горла Белого моря // Литология и полез. ископаемые. 1985б. N 5. С. 66—75.