



# СИДЕРИТОВАЯ МИНЕРАЛИЗАЦИЯ БИОГЕННЫХ КОМПЛЕКСОВ НИЖНЕВЫЧЕГОДСКОЙ ВПАДИНЫ СЕВЕРА РУССКОЙ ПЛИТЫ

М. н. с. О. С. Ветошкина

vetoshkina@geo.komisc.ru

При изучении юрских отложений Нижневычегодской впадины севера Русской плиты нами обнаружено широкое распространение железо-карбонатных конкреций, линз и пластов с остатками фоссилизированных организмов, представленных псевдоморфозами сидерита по биогенному веществу.

Известно, что образование сидерита может происходить как абиогенно, так и биохемогенно при участии биогенных факторов. Особенности морфологии выделений сидерита и изотопные исследования (табл. 1) говорят о том, что образование сидерита связано с биологическими факторами: разложением организмов и жизнедеятельностью микроорганизмов. Биогенная стадия формирования сидерита включает образование и накопление  $Fe^{2+}$  в ходе жизнедеятельности определенных микроорганизмов, играющих роль катализаторов в реакциях восстановления  $Fe(III)$ , с параллельным окислением органического вещества до углекислоты [1, 2]. Однако остается неясным механизм стабилизации первичных продуктов бактериального восстановления на постбиогенной стадии кристаллизации сидерита в диагенезе [3].

С целью выявления факторов, определяющих окончательный минеральный и химический состав аутигенных минералов, фактически сформированных в результате разложения органического вещества в отложениях разных фаций, были проведены детальные минералогические исследования семи образцов сидеритовых конкреций из юрских отложений Сысольской и Вятско-Камской котловин Нижневычегодской впадины.

Обр. 1 и 2 отобраны из темно-серых и черных песчаных глиен очейской пачки верхов сысольской свиты в бассейне среднего течения реки Лузы. Возраст пачки оценивается как позднебатьковский-раннекемловейский; генезис пород определяется как озерный или озерно-морской [4]. Обр. 3—7 — из мелководно-морских [5] зеленовато-серых и темно-коричневых мергелистых глиен волжского яруса (бассейн рек Камы и Кобры).

В электронном микроскопе видно, что сидеритовые конкреции включают минерализованные органические остатки округлой (глобулярной) формы диаметром от 20 до 40 мкм в глинистом

матриксе (рис. 1 а—е; 2 а, б; 3 а—г). Органические микрофоссилии, занимающие около 50—70 % конкреции, полностью замещены криптокристаллическим сидеритом, причем наблюдается детальное сохранение анатомических элементов биоорганизмов при их фоссилизации. Морфологически данные образования подобны остаткам организмов, охарактеризованным как ядра голотурий [6], но уверенное их определение на данном этапе затруднительно. Среди образцов из Вятско-Камской котловины встречаются фосфатизированные сидериты, в которых распространены скопления мелких частиц шарообразной (сгустковой) формы, состоящих из фосфатного вещества (апатита) с примесью не поддающихся идентификации алюмосиликатов. Чаще всего фосфат окаймляет сидеритовое ядро, и повсеместно заполняет полости. Диаметр зерен обычно около 3 мкм. При больших увеличениях можно наблюдать, что они сложены множеством различно ориентированных пластинок или «лепестков» (рис. 2 в—е; 3 д, е). Эти частицы напоминают зерна фосфата, которые Р. К. Пауль обнаружил в фосфо-

Т а б л и ц а 1

Химический (мас. %) и изотопный составы сидеритовых конкреций

Компонент	Номер образца						
	1	2	3	4	5	6	7
H <sub>2</sub> O	10.19	14.95	10.55	13.00	18.82	16.14	17.07
FeO	42.78	40.22	31.10	25.76	35.30	29.11	29.08
CaO	4.36	3.84	13.06	16.22	4.47	11.31	11.02
MgO	1.20	1.30	2.11	2.15	4.61	1.86	2.24
MnO	1.41	1.19	1.53	1.00	0.63	1.50	1.22
CO <sub>2</sub>	27.40	28.09	23.85	20.22	29.24	21.55	22.68
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.69	0.67	6.95	9.51	0.40	5.14	4.88
S <sub>общ</sub>	0.68	0.32	0.00	0.45	0.25	0.24	0.26
S <sub>орг</sub>	0.38	0.53	0.53	0.39	—	0.52	0.58
FeCO <sub>3</sub>	86.32	87.82	79.45	77.83	76.83	77.06	77.24
MnCO <sub>3</sub>	3.25	2.69	4.18	3.16	1.42	4.40	3.40
CaCO <sub>3</sub>	8.64	7.04	11.57	12.97	9.66	15.00	14.50
MgCO <sub>3</sub>	1.80	2.44	4.80	6.04	12.10	3.54	4.85
Сумма	100	100	100	100	100	100	100
$\delta^{13}C_{\text{карб.}} \text{‰ PDB}$	-9.4	-8.8	-11.6	-12.3	-12.7	-12.4	-12.9
$\delta^{18}O_{\text{карб.}} \text{‰ SMOW}$	+23.5	+23.5	+24.5	+21.6	+22.1	+5.4	+13.4

Примечание. 1, 2 — Сысольская котловина, р. Луза; 3—5 — Вятско-Камская котловина, р. Кама; 6, 7 — Вятско-Камская котловина, р. Кобра; прочерк — компонент не определялся.

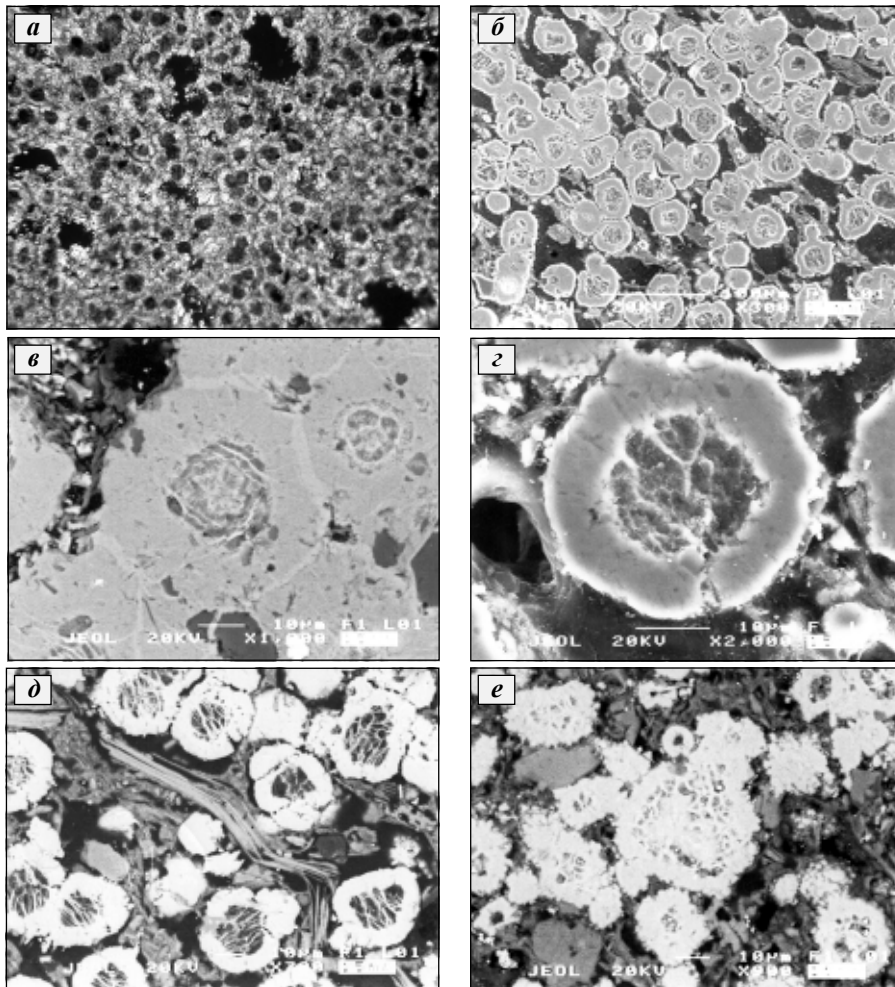


Рис. 1. Внутреннее строение сидеритовых конкреций Сысольской котловины, р. Луза. а — мелкие (0.02 — 0.08 мм) сферолиты (глобулы) сидерита в алевритистых глинах, шлиф; характерно концентрически-зональное строение; б — общий вид поверхности скола образца, СЭМ; органические остатки глобулярной формы (микрофоссилии) замещены тонкозернистым сидеритом; между глобулами видны участки органического вещества (темное) и глинистых минералов (светлое); в, г, д — различные фрагменты строения сидеритовой конкреции; СЭМ; глобулярные выделения (микрофоссилии) представлены плотными агрегатами кристаллического сидерита; биоморфозы наследуют внутреннюю структуру органических остатков; видно зональное по составу строение отдельных микрофоссилий (глобуль); е — то же; другой образец (2)

ритах и предположил их бактериальное происхождение [7].

В карбонатах конкреций *Сысольской свиты* резко преобладает  $\text{FeCO}_3$  (табл. 1, обр. 1, 2), а роль  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MnCO}_3$  и  $\text{MgCO}_3$  ограничена (в сумме менее 15 мол. %). Рентгенометрически и микрозондированием установлена неоднородность состава аутигенного сидерита. На дифрактограммах образцов наблюдается четкое раздвоение (рис. 4, обр. 1;  $d_{104} = 2.805 \text{ \AA}$  и  $d_{104} = 2.831 \text{ \AA}$ ) или значительное уширение пиков сидерита (рис. 4, обр. 2;  $d_{104} = 2.818 \text{ \AA}$ ). Значение межплоскостного расстояния  $d_{104}$  всегда больше, чем у типичного чистого сидерита (2.791  $\text{ \AA}$ ), что указывает на замещение ионов  $\text{Fe}^{2+}$  ионами  $\text{Ca}^{2+}$  и/или  $\text{Mn}^{2+}$  в кристаллической решетке.

Микрозондовые исследования показали, что микрофоссилии замещены

переменным в составе карбонатом с относительно высоким содержанием Fe (от 76.94 до 95.15 мол. %  $\text{FeCO}_3$ ) и низким содержанием Mg (менее чем 3.2 мол. %  $\text{MgCO}_3$ ), в то время как содержание Ca и Mn варьирует в широких пределах (от 2.20 до 12.09 мол. %  $\text{CaCO}_3$  и от 0.67 до 13.10 мол. %  $\text{MnCO}_3$ ). В составе микрофоссилий присутствуют Ca-, Ca—Mn-, Mn—Ca-сидерит и практически чистый сидерит.

Нередко отмечается неоднородность состава округлых микрофоссилий, которая обусловлена неравномерным распределением примесных элементов Ca и Mn (табл. 2, обр. 1, 2). Центр их характеризуется более высоким содержанием Mn, концентрация которого к периферии резко снижается (табл. 2, обр. 1), то есть, ядро состоит из Mn—Ca-, Ca—Mn-сидерита, мантия — из

Ca-сидерита, а периферия из практически чистого сидерита. Нужно отметить, что в образце с низким содержанием Mn (табл. 2, обр. 2) количество  $\text{MnCO}_3$  по профилю микрофоссилий практически постоянно. Повышенное содержание  $\text{FeCO}_3$  в самой крайней их оболочке (табл. 2, обр. 1, 2) встречается в этих образцах повсеместно.

По результатам химического (табл. 1, обр. 3—7) и рентгенофазового анализов, основу конкреций в мелководно-морских отложениях *Вятско-Камской котловины* составляет сидерит. Совместное присутствие сидерита и кальцита (3.02 Е) наблюдается лишь в обр. 6. На дифрактограммах обр. 3—5 фиксируется один широкий рефлекс отражения  $d_{104}$  (2.810—2.815 Е) с небольшим плечом (асимметрией) на стороне больших углов (рис. 4, обр. 3). Обр. 6 и 7 характеризуются раздвоением пиков сидерита на дифрактограмме (рис. 4, обр. 7). При этом одна фаза по величине  $d_{104}$  (2.790—2.795 Е) почти не отличается от чистого сидерита ( $d_{104} = 2.791 \text{ \AA}$ ), а вторая — характеризуется несколько повышенными значениями  $d_{104}$  (2.820—2.829 Е). По нашему мнению, более низкая величина  $d_{104}$  в структуре сидерита, соответствующего плечу, следствие более высокого содержания Mg в его составе.

Содержание  $\text{P}_2\text{O}_5$  в конкрециях разных слоев весьма различно (табл. 1). Фосфатный минерал рентгеноаморфен. На ИК-спектрах сидеритовых конкреций *Вятско-Камской котловины* (обр. 3, 4, 6, 7) кроме обычных для сидерита полос поглощения в области 740, 870, 1430  $\text{cm}^{-1}$  проявляются характерные для апатита три полосы поглощения в области деформационных колебаний фосфатного иона  $\text{PO}_4^{3-}$  (570—610  $\text{cm}^{-1}$ ).

Микрозондовые исследования аутигенного сидерита *Вятско-Камской котловины*, замещающего микрофоссилии, подтвердили, что он весьма неоднороден по составу и характеризуется широким замещением Ca—Mg—Mn в кристаллической решетке. Содержание  $\text{CaCO}_3$  варьирует в пределах от 6.65 до 16.04,  $\text{MnCO}_3$  — от 0 до 16.31 и  $\text{MgCO}_3$  — от 0 до 18.84 мол. %. Здесь встречаются относительно маломagneвий Ca—Mn-, Mn—Ca- и Ca-сидерит и относительно высокомагневий Ca—Mg- и Mg—Ca-сидерит.

Обращает на себя внимание зональное выполнение минералами округлых микрофоссилий. Центр их обогащен Fe,



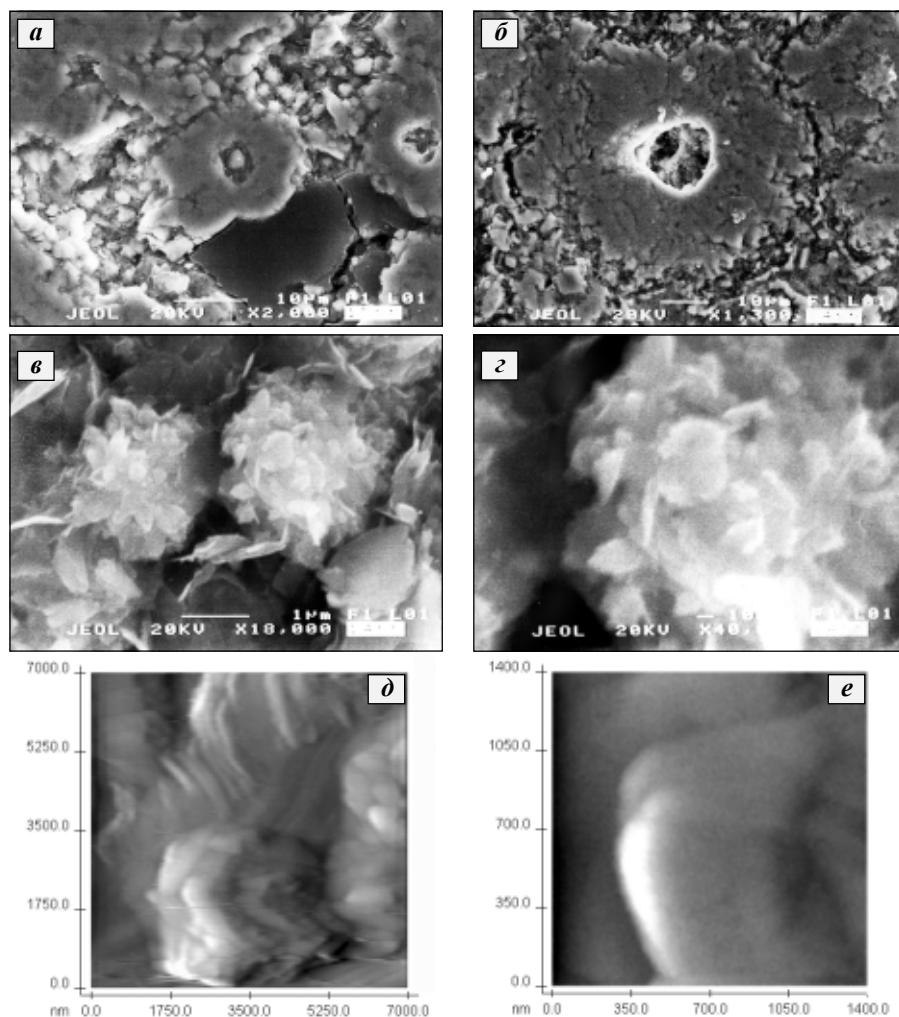


Рис. 2. Фрагменты внутреннего строения сидеритовых конкреций Вятско-Камской котловины (р. Кама).

*a* — микроглобулярные обособления сидерита (серое) в массе глинистых минералов (темное); фосфат (белое) образует шарообразные тонкопластинчатые агрегаты, которые окаймляют сидеритовые глобулы и повсеместно заполняют полости, СЭМ; *b* — детализация; глобулярные образования (микрофоссилии) нацело замещены тонкокристаллическим сидеритом, СЭМ; *в, г* — рассеянные шаровидные (бактериоморфные?) агрегаты, сложенные пластинчатыми кристаллами фосфатного вещества (апатита), СЭМ; *д* — то же, АСМ (атомный силовой микроскоп); *е* — деталь строения фосфатного агрегата, АСМ

Mn и Ca. По мере приближения к краю, уменьшается содержание Mn (табл. 2, обр. 3), входящего в качестве изоморфных примесей в решетку сидерита. В том же направлении, параллельно с увеличением содержания Ca, резко увеличивается количество Mg. Подобная микрозональность зарегистрирована в образце из другого горизонта (табл. 2, обр. 5). Микрозондовое исследование обнаружило сложное распределение основных минеральных фаз в микрофоссилиях. Их внутренняя часть сложена Ca—Mn- и Mn—Ca-сидеритом, а периферическая — относительно поздним Mg—Ca- и Ca—Mg-сидеритом (табл. 2, обр. 3, 5).

Сравнительное изучение строения и состава аутигенного сидерита, замещающего органические микрофоссилии, позволило наметить общую схему последовательности генераций карбонатных минералов: сначала формировался сидерит, обогащенный Mn и/или Ca, затем на периферии создавались агрегаты более крупных кристаллов сидерита, в которых резко понижено содержание Mn, а концентрация Mg (в случае морских конкреций) достигает наиболее значительной величины. Такое распределение Mn, Ca, Mg в диагенетическом сидерите закономерно и согласуется с результатами других исследователей [8—10].

Концентрация катионов в поровом растворе осадка не единственный и не главный фактор, контролирующий состав аутигенного сидерита в диагенезе. Одним из важных является режим Eh—pH. Продукты осуществляемой

Т а б л и ц а 2

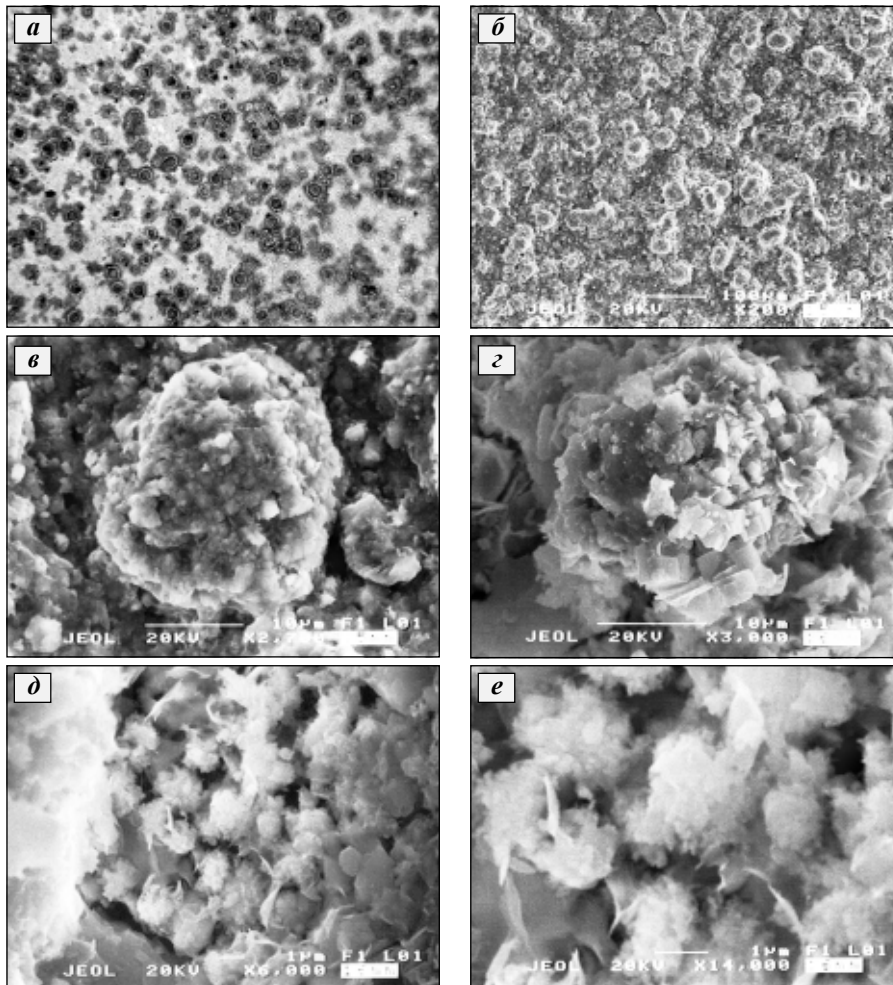
Химический состав (среднее) сидерита в микрофоссилиях, мол. %

Компонент	Номер образца				
	1		2	2	
	ядро (n = 4)	мантия (n = 4)	периферия (n=2)	ядро-мантия (n = 5)	периферия (n= 3)
MgCO <sub>3</sub>	1.10 (0—3.03)	1.61 (1.42—1.91)	0	2.37 (1.32—3.19)	0
MnCO <sub>3</sub>	11.17 (8.85—13.10)	1.70 (0.67—2.88)	2.41(2.32—2.50)	2.46 (1.35—4.62)	3.22 (2.89—3.46)
CaCO <sub>3</sub>	9.45 (7.81—11.52)	10.16 (8.35—12.09)	2.61 (2.53—2.69)	9.75 (7.82—11.37)	3.38 (2.20—5.04)
FeCO <sub>3</sub>	78.28(76.94—81.27)	86.54(85.37—88.28)	94.98(94.81—95.15)	85.43(84.93—86.01)	93.39(91.64—94.90)
	Ca—Mn, Mn—Ca-сидерит	Ca-сидерит	сидерит	Ca-сидерит	сидерит

Компонент	Номер образца				
	3	5	7	7	
	ядро-мантия (n = 5)	периферия (n = 2)	ядро-мантия (n = 2)	периферия (n = 3)	(n = 8)
MgCO <sub>3</sub>	2.53 (0—4.23)	17.19(15.54—18.84)	4.55 (4.19—4.91)	13.79(13.58—13.95)	7.66 (3.00—14.39)
MnCO <sub>3</sub>	10.98 (7.87—16.31)	0.59 (0—1.18)	9.58 (8.85—10.30)	0.84 (0.58—1.09)	2.82 (1.30—6.53)
CaCO <sub>3</sub>	8.78 (6.65—11.16)	11.90(11.64—12.15)	9.22 (8.32—10.12)	11.96(11.18—12.82)	12.66 (7.59—16.04)
FeCO <sub>3</sub>	77.70(75.51—80.26)	70.33(68.34—72.32)	76.66(76.12—77.19)	73.41(72.51—74.02)	76.86(69.91—81.94)
	Ca—Mn, Mn—Ca-сидерит	Mg—Ca-сидерит	Ca—Mn, Mn—Ca-сидерит	Mg—Ca-сидерит	Ca—Mg, Mg—Ca, Ca—Mn, Ca-сидерит

**Примечание.** 1, 2 — Сысольская котловина, р. Луза; 3, 5 — Вятско-Камская котловина, р. Кама; 7 — Вятско-Камская котловина, р. Кобра. Пределы значений (мол. %) показаны в скобках.



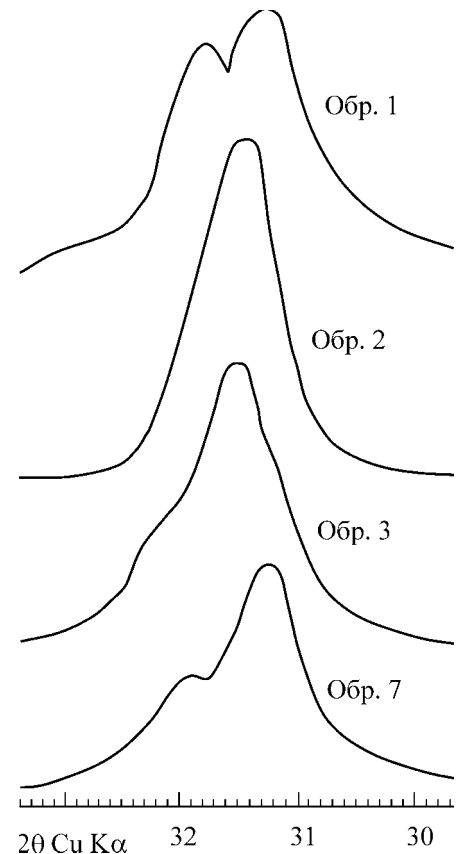
**Рис. 3.** Внутреннее строение сидеритовых линз Вятско-Камской котловины, р. Кобра. *a* — рассеянные микроглобулы сидерита в глинистом цементе. Видно концентрическое строение, шлиф; *б* — общий вид поверхности скола образца; *в* — строении конкреций встречаются органические остатки, имеющие вид глобулярных обособлений, обр. 7, СЭМ; *в, г* — увеличенные фрагменты внутреннего строения сидеритовых конкреций; глобулярные агрегаты (микрофоссилии) сложены плотными агрегатами зернистого сидерита; на периферии встречаются отдельные гнезда относительно крупнокристаллического сидерита, СЭМ; *д* — скопления (колонии?) хлопьевидных (пластинчатых) агрегатов фосфатного вещества в пустотах, СЭМ; *е* — то же, большее увеличение

бактериями окислительно-восстановительной реакции соответствуют термодинамическим полям устойчивости, которые весьма близки у минералов Fe и Mn, и большинство железоредукторов способны помимо Fe(III) восстанавливать Mn(IV) [3], а значит, восстановление Fe(III) могло быть не единственным бактериальным процессом. Таким образом, ранний сидерит мог обогащаться Mn.

По вопросу возникновения более позднего, обогащенного Mg сидерита нет единого мнения среди исследователей, занимающихся природными железо-карбонатными системами. Предлагаются различные вероятные источники возросшего Mg в поровой воде [9—11].

Основываясь исключительно на физико-химических свойствах поровых растворов и рассматривая осадок в диagenезе как систему, приближающуюся к

закрытой, мы можем сказать, что низкое содержание или отсутствие в сидерите первой стадии Mg вызывается крайне высокой растворимостью карбоната магния. Одной из известных причин соосаждения примесей является адсорбция, причем сорбируются главным образом ионы, способные образовывать малорастворимые соединения с ионами решетки [12]. По данным Рабиновича и Хавина [13], растворимость  $MgCO_3$  составляет  $4.5 \cdot 10^{-3}$  моль/л, а растворимость  $CaCO_3$  —  $6.2 \cdot 10^{-5}$ ,  $MnCO_3$  —  $3.2 \cdot 10^{-6}$  и  $FeCO_3$  —  $5.0 \cdot 10^{-6}$  моль/л, что соответствует данным и других исследователей. То есть растворимость карбоната магния в 100 раз выше растворимости карбоната Ca и в 1000 раз — карбоната Fe и Mn. Таким образом, в ходе длительных геологических процессов  $Ca^{2+}$  в большой степени, а  $Mn^{2+}$  почти целиком соосаждались с сидеритом, как



**Рис. 4.** Типичные рентгенограммы образцов

наименее растворимые, и в составе сидерита необратимо уводились из порового раствора, а магний в значительном количестве оставался там. Экспериментальные работы А. В. Казакова [14] подтвердили, что карбонатные минералы, содержащие Mg, начинают выпадать в осадок только при обеднении раствора ионом Ca, концентрация которого должна быть в 20 раз ниже, чем иона Mg. Кроме того, соосаждение Mg могло задерживаться вследствие образования комплексных соединений типа  $(NH_4)_2[MgCl_4]$ , из-за присутствия свободного аммиака, генерируемого вместе с  $CO_2$  при разложении азотсодержащих органических веществ. По данным А. П. Крешкова и А. А. Ярославцева [15], катионы Mg в присутствии ионов аммония практически не осаждаются в виде карбонатов и оксикарбонатов.

Таким образом, понимание механизма последовательного осаждения аутигенного сидерита в диagenезе возможно только путем учета разных факторов, в том числе данных по растворимости и устойчивости возникающих комбинаций в поровых растворах.

Автор благодарен В. Н. Филиппову, Е. А. Голубеву, Г. Н. Каблису, И. И. Голубевой и М. Ю. Сокерину, оказавшим помощь на разных этапах данной работы.



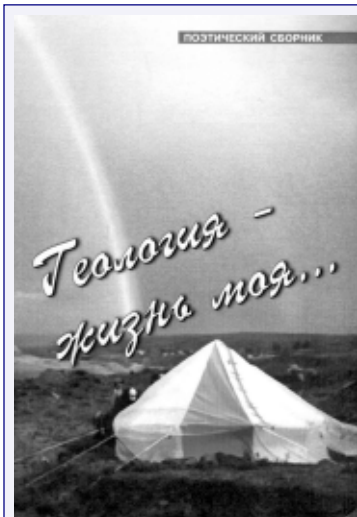


## Литература

1. Lovley D. R., Phillips E. J. P. // Appl. Environ. Microbiol. 1986. V. 51, № 4. P. 683—689. 2. Coleman M. L., Hedrick D. B., Lovley D. R., et al. // Nature. 1993. V. 361. P. 436—438. 3. Заварзина Д. Г. // Палеонтологический журнал. 2004. № 3. С. 3—10. 4. Дедеев В. А., Молин В. А., Розанов В. И. Юрская песчаная толща европейского севера России. Сыктывкар, 1997. 80 с. 5. Сазонова И. Г., Сазонов Н. Т. Палеогеография Русской платформы в юрское и раннемеловое время. М.: Наука, 1967. 260 с. (Тр. ВНИГРИ; вып. 62.) 6. Букина Т. Ф. О находках голотуриеподоб-

ных организмов и следах их жизнедеятельности в триасовых отложениях Западной Сибири // Триас Западной Сибири: Материалы к стратиграф. совещ. по мезозою Западно-Сибирской плиты. Новосибирск: СНИИГ-ГиМС, 2001. С. 172—175. 7. Пауль Р. К. Генетические аспекты формирования водородных фосфоритов. Проблемы геологии фосфоритов. М.: Наука, 1991. С. 82—90. 8. Pearson M. J. // Cemical Geology. 48. 1985. P. 231—241. 9. Curtis C. D., Coleman M. L., Love L. G. // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1986. V. 50. P. 2321—2334. 10. Mozley P. S., Carothers W. W. J. // Sediment. Petrol. 1992.

62. P. 681—692. 11. Matsumoto R., Iijima A. // Sedimentology. 1981. 28. P. 239—2509. 12. Янсон Э. Ю. Теоретические основы аналитической химии. М.: Высш. шк., 1987. 304 с. 13. Рабинович В. А., Хавин З. Я. Краткий химический справочник. Л.: Химия, 1991. 432 с. 14. Казаков А. В., Тихомирова М. М., Плотникова В. И. // Минералогические и физико-химические исследования некоторых осадочных пород и полезных ископаемых. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1957. С. 13—59. 15. Крешков А. П., Ярославцев А. А. Курс аналитической химии. Качественный анализ. М.: Химия, 1981. 416 с.



## НОВЫЙ ПОЭТИЧЕСКИЙ СБОРНИК

Российское геологическое общество (Москва) только что выпустило в свет 12-ю книгу литературного и мемуарного творчества геологов в рамках серии книг «Геология — жизнь моя...». Новая книга представляет собой поэтический сборник объемом 800 страниц. Представлено около 250 авторов. Это профессиональные поэты,

пишущие на геологическую тему, а также самодеятельные авторы. Есть громкие имена — Глеб Горбовский, Александр Городницкий, Евгений Евтушенко...

Среди авторов бывшие и нынешние сотрудники Института геологии Коми НЦ УрО РАН: Наталья и Александр Беляевы, Алексей Иевлев, Николай Калмыков, Константин Коквин, Ксения Куликова, Сергей Попов, Андрей Сандула, Оксана Удоратина; сыктывкарские журналисты Виктор Демидов, Мария Кузьмина; сыктывкарская студентка Евгения Имамбаева; сотрудники различных геологических организаций республики — Павел Корюгин, Игорь Фомичев, Юрий Юровский, Светлана Школьник.

**Алексей Иевлев**

От всей души  
поздравляем



Валентину Владимировну  
**МАРКОВУ**  
с юбилеем!

Желаем крепкого здоровья,  
счастья, бодрости духа!

Друзья, коллеги

От всей души  
поздравляем



Ирину Петровну  
**НИКИТШЕНКО**  
с юбилеем!

Желаем здоровья, счастья и  
всего самого доброго и хорошего!

Друзья, коллеги