

## ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ГИПЕРГЕННЫХ ЖЕЛЕЗО-МАРГАНЦЕВЫХ КОНКРЕЦИЙ (ДАЛЬНИЙ ВОСТОК РОССИИ, ВЬЕТНАМ)

*В.М. Новиков<sup>1</sup>, Э.Л. Школьник<sup>2</sup>, Е.А. Жегалло<sup>3</sup>, В.К. Орлеанский<sup>4</sup>*

<sup>1</sup>*Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва*

<sup>2</sup>*Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, Владивосток*

<sup>3</sup>*Палеонтологический институт РАН, Москва*

<sup>4</sup>*Институт микробиологии им. С.Н. Виноградского РАН, Москва*

Поступила в редакцию 15 января 2007 г.

Изучены железо-марганцевые конкреции (пизолиты), образующие скопления в подошве глинистых плиоцен-четвертичных отложений Дальнего Востока России и Вьетнама. Они сложены как общими (аутигенные вернадит, ферроксицит, гетит, галлуазит, терригенный кварц), так и свойственными только северному (аутигенные голландит, литиофорит, бернессит) и южному (аутигенные алюмофорит, лепидокрокит, ферригидрит, гиббсит, терригенный ильменит) регионам минералами. Пизолиты рассматриваются в качестве микробиальных колоний, в которых часто оксиды марганца и железа образуют биоморфозы. Отмирание и минерализация микроорганизмов протекали по мере роста колоний, последовательно от центра к периферии конкреций. Формирование металлоносных пизолитов обязано окислительному геохимическому барьеру, развитому на границе плотных осадочных глин и подстилающих пористых, легко проницаемых продуктов коры выветривания базальтов.

**Ключевые слова:** железо-марганцевые конкреции, микроорганизмы, Дальний Восток России, Вьетнам.

### ВВЕДЕНИЕ

Гипергенные железо-марганцевые конкреции (ЖМК) широко распространены в континентальных фациях и, вместе с тем, освещены в литературе в значительно меньшей степени по сравнению с подобными морскими образованиями. Выделяются конкреции, связанные с почвами, корами выветривания и отложениями континентальных водоемов [23–25]. В отдельных случаях в конкрециях отмечаются высокие содержания редкоземельных элементов, особенно церия [12, 25].

Изучены ЖМК, содержащие редкие земли, из плиоцен-четвертичных глинистых отложений Дальнего Востока России и Вьетнама. В качестве опорных разрезов выбраны обнажения вблизи с. Переяславка (Хабаровский край, обр. 86071) и п. Свиягино (Приморский край, обр. 86100, 86100/1), а также в 60 км к юго-западу от г. Ханоя и в 20 км севернее п. Балока (обр. 82017, 82017/1 и 82064, 82064/1 – соответственно, северный и южный Вьетнам). Образцы с дробными номерами отбирались в нескольких метрах по простиранию от предыдущих проб.

### МЕТОДИКА

Проведенные исследования включали изучение образцов под биноклем, в прозрачных и полированных шлифах в оптическом микроскопе. Для определения минерального и химического составов применялись методы: термический – дериватограф Q-1000, ИК спектроскопический, рентгеновский – дифрактометр “Rigaku DMax 2200” (Cu-излучение), химический, масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой – ICP-MS, с использованием квадрупольного масс-спектрометра PLASMA QUAD PQ2+TURBO и электронно-микроскопический (электронный микроскоп JEM-100C, оснащенный сканирующим блоком Asid-4 и микрозондовой приставкой Kevex). На микроанализаторе MS-46 было изучено распределение порообразующих элементов (Mn, Fe, Al, Si) по профилям пересечения срезов конкреций. Исследования проводились в соответствующих лабораториях ИГЕМ РАН (Зиборова Т.А., Рафальская О.Р., Кузнецова О.Ю., Горбачева С.А., Цимлянская Л.С., Горшков А.И., Цветкова М.В.). С целью установления роли микроорганизмов в фор-

мировании ЖМК образцы были изучены в ПИН РАН Е.А. Жегалло и Э.Л. Школьниковом в сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Cam-Skan-4 с одноканальным спектрометром Sbs-50M “НПО Юни-Эксперт”.

### РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗУЧЕНИЯ

Литологически разрезы, вмещающие изученные ЖМК рассматриваемых регионов, однотипны. Сверху вниз они сложены: почвенным горизонтом, плиоцен-четвертичными глинами, корой выветривания позднекайнозойских базальтов. Почвы в Дальневосточном регионе отвечают лесным и луговым подбелам, во Вьетнаме – тропическим ферралитам [9–11, 14].

Плиоцен-четвертичные глины в разрезах Переяславского и Свиягинского участков Дальнего Востока представляют собой в основном продукты переотложения коры выветривания базальтов. Они, как правило, однородные по составу, плотные, пластичные, красного цвета и рассматриваются в качестве природных красителей. Полные характеристики дальневосточных месторождений минеральных пигментов приведены в работах [2, 7]. Породообразующие минералы природных пигментов сложены галлузитом, оксидами и гидроксидами железа, кварцем.

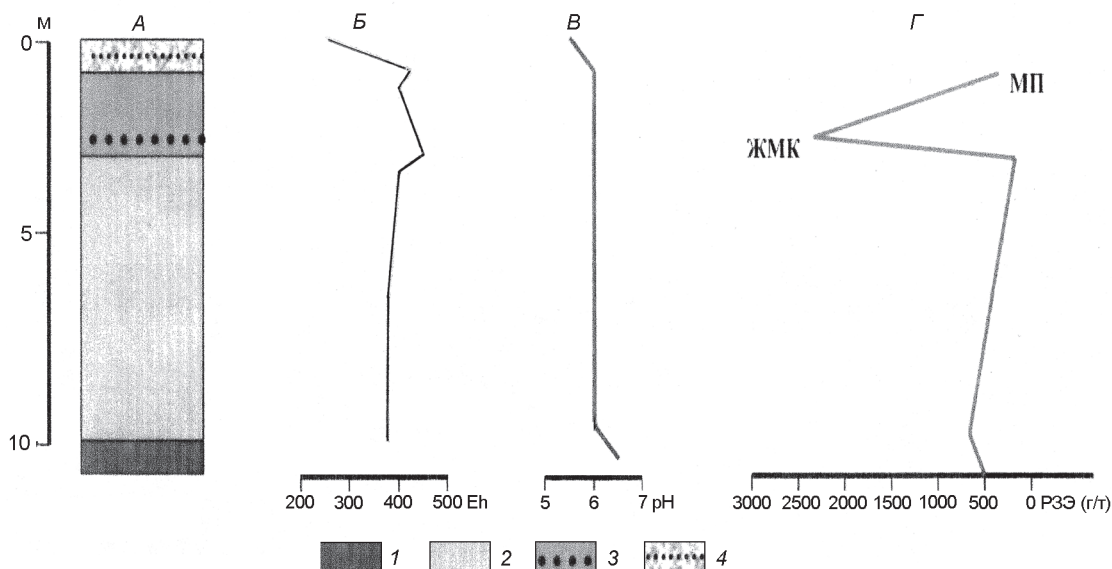
Во Вьетнаме глины по своему составу и физико-механическим свойствам несколько отличны от дальневосточных. Они более рыхлые, желтого цвета. В них практически отсутствует кварц, и наряду с пере-

численными выше минералами содержится гиббсит. Их мощность в пределах рассматриваемых объектов составляет около 5–6 м.

Кора выветривания базальтов Дальневосточного региона представлена одной зоной гетит-галлузит-каолининового состава, иногда с примесью гиббсита, отвечающего в кровле элювия железистым аллитам и сиаллитам. Местами в ней наблюдается редкая сеть тонких (доли мм) черных омарганцованных прожилков. Профиль коры выветривания Вьетнама – однозональный гетит-гиббсит-каолининовый на севере и двухзональный с верхней зоной латеритных бокситов на юге страны. Мощность элювиального покрова на базальтах юга Дальнего Востока в среднем 8–12 м, во Вьетнаме она составляет 15–20 м. Продукты выветривания базальтов характеризуются небольшими объемными весами (1.30–1.50 г/см<sup>3</sup>) и высокой пористостью (40–60 %). Базальты рассматриваемых районов имеют близкий минеральный и химический составы.

Различия составов рыхлых пород, слагающих изученные разрезы северной и южной окраин Азиатского континента, связаны в значительной степени с климатической зональностью территории, определяющей фациальные обстановки их развития с момента формирования кор выветривания и по настоящее время.

Устанавливается два горизонта развития ЖМК (рис. 1). Первый горизонт приурочен к почвам [9–11, 14]. Конкреции представлены бобовинами и оолита-



**Рис. 1.** Схематический разрез (А) одного из участков отбора ЖМК (Дальний Восток, с. Переяславка), изменение величин Eh (Б), pH (В) и распределение PЗЭ (Г).

1 – базальты, 2 – кора выветривания, 3 – минеральные пигменты (МП) с ЖМК, 4 – почвенный слой с марганцево-железистыми конкрециями.

ми и достаточно хорошо изучены. По своему составу они марганцево-железистые и высококремнистые. Содержание  $MnO$  в них составляет первые проценты,  $Fe_2O_3$  – 15–30 %,  $SiO_2$  – 45–67 % (на прокаленное вещество). Исследователи не приводят данных по составу элементов-примесей. Конкреции мелкие (как правило, первые мм), плохо отделяются (при размачивании и рассеивании) от вмещающих почв.

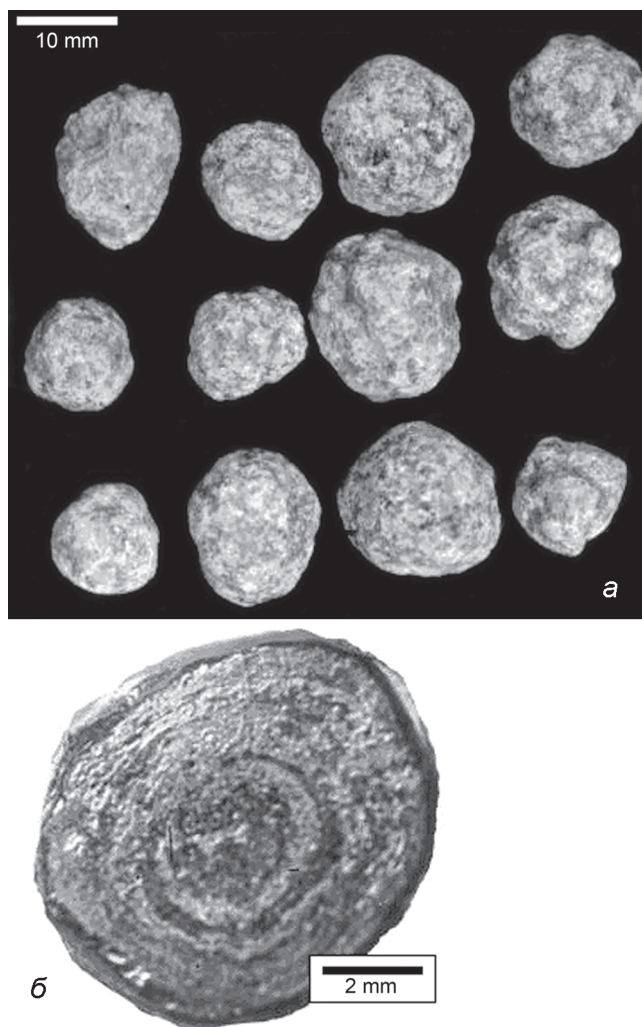
Второй горизонт скопления ЖМК тяготеет к подошве плиоцен-четвертичных глин. Следует отметить, что наряду с конкрециями нижние горизонты глин включают многочисленные обломки пород подстилающей коры выветривания базальтов, что в целом определяет их меньшую плотность и большую пористость по сравнению с вышележащими слоями. ЖМК имеют резкую границу с вмещающими глинами и легко от них отделяются. Изучению этих конкреций и посвящена предлагаемая статья.

Всем изученным конкрециям свойственны шаровидная форма, шероховатая поверхность, буровато-черный цвет и близкие размеры, в среднем 1–3 см. Они довольно крепкие, на изломе характеризуются скорлуповатой отдельностью и отчетливо выраженным концентрически-зональным строением (рис. 2 а, б). Сложены конкреции тонкодисперсным, пелитовым охристо-сажистым веществом. В оптическом микроскопе в них просматриваются редкие рассеянные зерна терригенного кварца. Центральные части концентрически-зональных конкреций нередко сложены обломками пород подстилающей коры выветривания – железистыми для Дальнего Востока и глиноземистыми для Вьетнама. Размеры терригенных компонентов составляют от долей до первых мм. Пелитовое вещество в прозрачных шлифах не диагностируется. По своему строению и размерам рассматриваемые ЖМК представляются типичными пизолитами и, как будет показано ниже, имеют биогенное происхождение.

Дериватограммы изученных образцов отражают состав слагающих их минералов: оксидов и гидроксидов марганца и железа, кварца, галлуазита и гиббсита.

ИК спектроскопический метод уверенно идентифицирует галлуазит (во всех пробах) и гиббсит (Вьетнам). Дифрактограммы образцов невыразительны и содержат преимущественно пики кварца (Дальний Восток) и базальные отражения гетита и гиббсита (Вьетнам).

Наиболее полная информация по минеральному составу конкреций была получена при их изучении на электронном микроскопе с помощью микрофракционного анализа. Оказалось, что конкреции



**Рис. 2.** Железо-марганцевые конкреции: *а* – из минеральных пигментов: формы и характер поверхности (Дальний Восток, с. Свягино), *б* – из глинистых продуктов переотложения коры выветривания базальтов: концентрически-зональное внутреннее строение пизолита (Вьетнам, п. Баолок).

сложены как общими, так и свойственными только северному и южному регионам минералами (табл. 1). Лепидокрокит, ферригидрит, ферроксигит представлены “войлочными” скоплениями волосовидных индивидов, гетит – отдельными игольчатыми выделениями и их концентрациями, алюмофорит – неоднородными агрегатами пластинчатых частиц. Вернадит образует правильные полые овоиды, не исключаящие их бактериальное происхождение (рис. 3).

Химический состав пизолитов несколько различен. Согласно отношению  $Mn/Fe$  (пересчитанному по содержанию оксидов этих элементов) их количества примерно одинаковы в конкрециях Вьетнама (табл. 2). В пизолитах Дальнего Востока это отноше-

Таблица 1. Минеральный состав конкреций.

Минерал	Дальний Восток	Вьетнам
Аутигенные минералы		
Голландит $Ba_2Mn_8O_{16}$	+	-
Литиофорит $(Al, Li)(OH)_2 MnO_2$	+	-
Бернессит $Na_{0.7}Ca_{0.3}Mn_7O_{14} \cdot 2.8 H_2O$	+	-
Алюмофорит $Al(OH)_3 MnO_2$	-	+
Лепидокрокит $\gamma-FeOOH$	-	+
Ферригидрит $2.5 Fe_2O_3 \cdot 4.5 H_2O$	-	+
Гиббсит $\gamma-Al(OH)_3$	-	+
Вернадит $H_2MnO_2$	+	+
Гетит $\alpha-FeOOH$	+	+
Фероксигит $FeOOH$	+	+
Галлуазит $Al_4(Si_4O_{10})(OH)_8 \cdot 4H_2O$	+	+
Терригенные минералы		
Кварц $SiO_2$	+	-
Гиббсит $\gamma-Al(OH)_3$	-	+
Ильменит $FeTiO_3$	+	+

ние варьирует. В последних также больше  $SiO_2$ ,  $MgO$ ,  $CaO$ ,  $Na_2O$ ,  $K_2O$  и меньше  $Al_2O_3$ ,  $H_2O^+$  и  $H_2O^-$ . Соответственно  $Al_2O_3/SiO_2$  составляет 0.36–0.52 (Дальний Восток) и 1.0–2.6 (Вьетнам). Все конкреции содержат полпроцента и более  $BaO$ , от десятых до сотых –  $NiO$ ,  $CoO$  и тысячные –  $SrO$  (табл. 2). Относительно повышенные содержания  $BaO$ ,  $Na_2O$  и  $CaO$  в конкрециях Дальнего Востока отвечают составу свойственных им голландиту и бернесситу, а высокие значения  $Al_2O_3$  в пизолитах Вьетнама, наряду с гиббситом, – алюмофориту.

Обращают на себя внимание довольно высокие содержания  $Sc$ ,  $V$ ,  $Cr$ ,  $Cu$ ,  $Zn$ ,  $Ga$ ,  $Zr$ ,  $Nb$ ,  $Pb$ . Во вьетнамских пизолитах заметно меньше  $Li$ ,  $Be$ ,  $Rb$ . Характерной особенностью изученных образований являются высокие концентрации редкоземельных элементов. Для Дальнего Востока их суммы составляют от 2000 до 3000 г/т, Вьетнама – от 1000 до 1500 г/т. Распределение лантаноидов в ЖМК носит близкий характер. Основное содержание (800–2400 г/т) приходится на долю церия. Самостоятельных минеральных фаз редких земель не установлено. По-видимому, они адсорбированы глинистым и железо-марганцевым веществом.

Большой опыт авторов, накопленный в результате многолетних исследований различных осадочных горных пород и руд [1, 19–22], позволил им при изучении ЖМК в СЭМ выявить широкое развитие в них биоморфных структур, наметить черты сходства и различия минерализованных колоний микроорганизмов металллоносных пизолитов из северного и южного регионов. Необходимо помнить, что литифицированная биота не определима, так как систематика живых организмов строится или на совокупности морфологических признаков (ботаническая номенк-

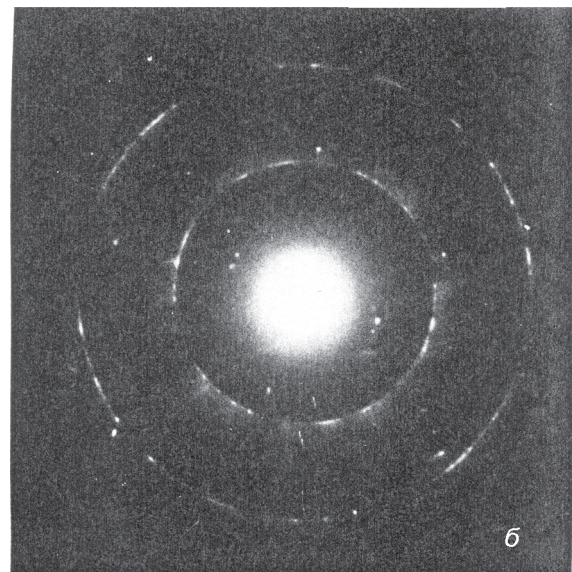


Рис. 3. Бактериальные формы выделений вернадита в просвечивающем электронном микроскопе. Ув. 66000 (а), микродифракционная картина (б).

латура), или на биохимических данных (бактериологическая номенклатура). Имея на руках только фоссилии, авторы на основании своих личных знаний и накопленных материалов могут предположительно отнести имеющиеся фоссилии к той или иной категории типов, классов, родов.

Конкреции из Хабаровского края (обр.86071) характеризуются пористым строением, с четкими зональными структурами нарастания колоний микро-

Таблица 2. Химический состав (в %) конкреций.

Компонент	Дальний Восток			Вьетнам			
	Переяславка	Свиягино		Ханой		Баолок	
		86071	86100	86100/1	82017	82017/1	82064
SiO <sub>2</sub>	27.39	39.57	33.44	17.02	17.50	9.42	9.62
TiO <sub>2</sub>	0.88	1.03	1.02	1.49	1.69	2.03	2.18
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.22	14.09	12.46	17.79	17.39	20.31	21.67
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.05	18.50	21.72	21.52	20.17	23.09	21.94
MnO	2.53	1.47	2.02	2.10	3.02	3.85	2.39
MnO <sub>2</sub>	22.20	8.77	12.38	24.19	24.54	23.20	23.84
MgO	0.69	0.64	0.69	0.14	0.13	0.072	0.066
CaO	0.35	0.36	0.35	0.07	0.038	0.04	0.029
Na <sub>2</sub> O	0.06	0.07	0.07	0.034	0.041	0.13	0.029
K <sub>2</sub> O	0.72	0.93	0.79	0.108	0.089	0.068	0.047
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	6.38	5.00	5.00	5.17	5.50	6.92	6.19
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	9.32	8.09	8.57	9.23	9.69	11.00	12.15
NiO	0.022	0.0089	0.025	0.03	не опр.	0.019	не опр.
CoO	0.22	0.23	0.18	0.33	не опр.	0.11	не опр.
BaO	1.82	0.65	0.85	0.81	0.47	0.30	0.32
SrO	0.0069	0.0081	0.01	0.0031	0.0037	0.0024	0.0003
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.39	0.66	0.46	не опр.	не опр.	не опр.	не опр.
Сумма	100.25	100.08	100.04	100.04	100.27	100.56	100.47
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>	0.52	0.36	0.37	1.0	1.0	2.6	2.3
Mn/Fe	1.7	0.5	0.7	1.1	1.3	1.1	1.1

Примечание. Аналитики: Цимлянская Л.С., Фролова Е.П., Вронская С.И. FeO и CO<sub>2</sub> в пробах не обнаружены.

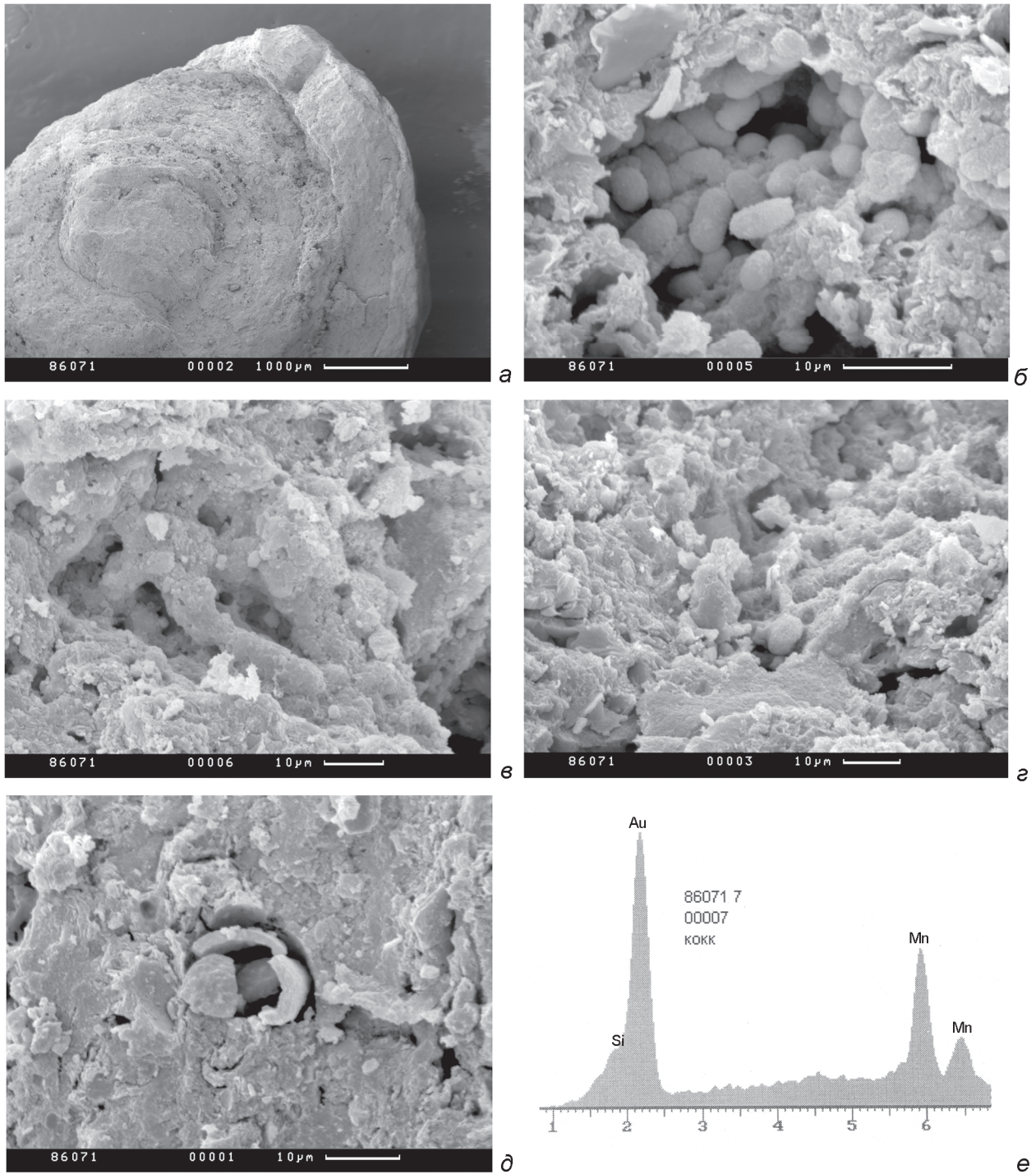
организмов (рис. 4а). Колонии в основном сложены палочковидными и отчасти кокковидными формами (рис. 4б). Местами также наблюдаются нитчатые формы, возможно, отчасти цепочки из кокковидных форм (рис. 4в, г). Некоторые из них имеют четкую оболочку и отделяющуюся внутреннюю часть (рис. 4д). Анализ показывает достаточно высокую степень омарганцевания биоморфоз и присутствие примеси силикатов (рис. 4е).

Конкрециям из Приморского края (обр.86100 и 86100/1) свойственны менее четкие зональные структуры (рис. 5а), отчасти подчеркиваемые трещинами усыхания гелевидных фаз (рис. 5б). В подавляющей части конкреций, как с поверхности, так и в сколах, наблюдается сеть из отчетливых гребневидных, весьма извилистых выступов (рис. 5в). “Гребни” часто характеризуются внутренними понижениями вплоть до сквозных дыр в центральной части (рис. 5г, д). Подобные структуры объясняются микробиологами как результат высыхания, отвердевания бактериальной слизи [1]. Основная масса конкреций между гребнями сложена палочковидными, кокковидными, реже нитчатыми микробиальными формами различной размерности до нанобактерий (рис. 5е, ж). Состав конкреций в разных участках существенно изменчив – от преимущественно марганцовистого до более железистого, при постоянно высоком присутствии кремния (рис. 5 з, и).

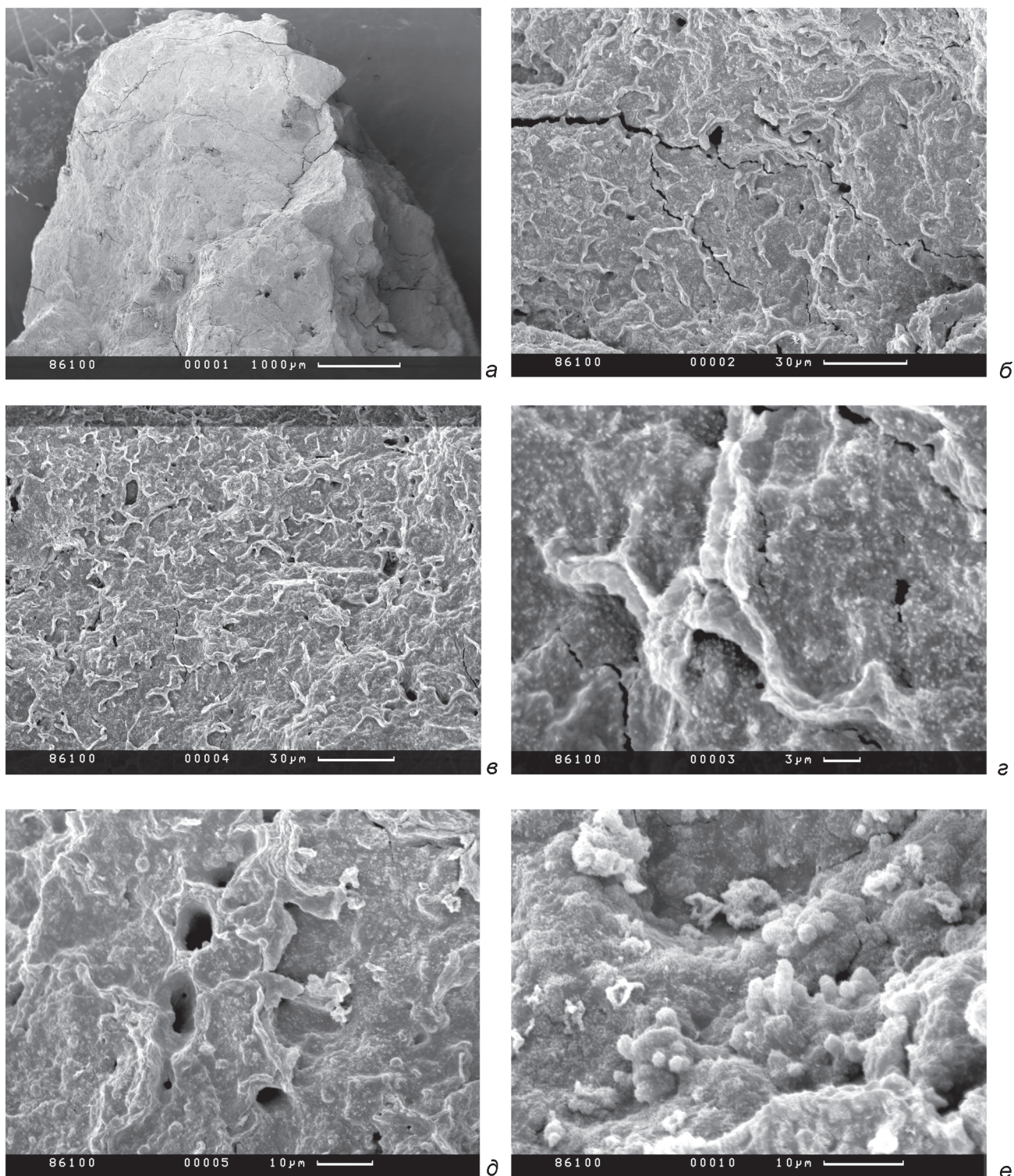
Конкреции из Северного Вьетнама (обр.82017 и 8617/1) также характеризуются структурами нарастания, но более сглаженного характера (рис. 6а). Сложение пизолитов несколько отлочно от рассмотренных выше. Повсеместно они выполнены сплетением очень тонких, иногда довольно удлиненных нитей с полыми пространствами между ними, что придает им пористый облик (рис. 6б). Изредка встречаются округлые ячеистые образования диаметром до 15 мкм, возможно это какие-то специфичные микроорганизмы (рис. 6в).

Конкреции из Южного Вьетнама (обр.82064 и 86064/1) характеризуются развитием относительно плотной массы с полыми короткостолбчатыми и нитчатыми микробиальными формами. В них не наблюдается следов нарастания колоний (рис. 6г, д). Анализ состава различных участков пизолитов Вьетнама обнаруживает вариации содержания железа и марганца, кремния и алюминия. Характерно преобладание алюминия над кремнием (рис. 6е, ж).

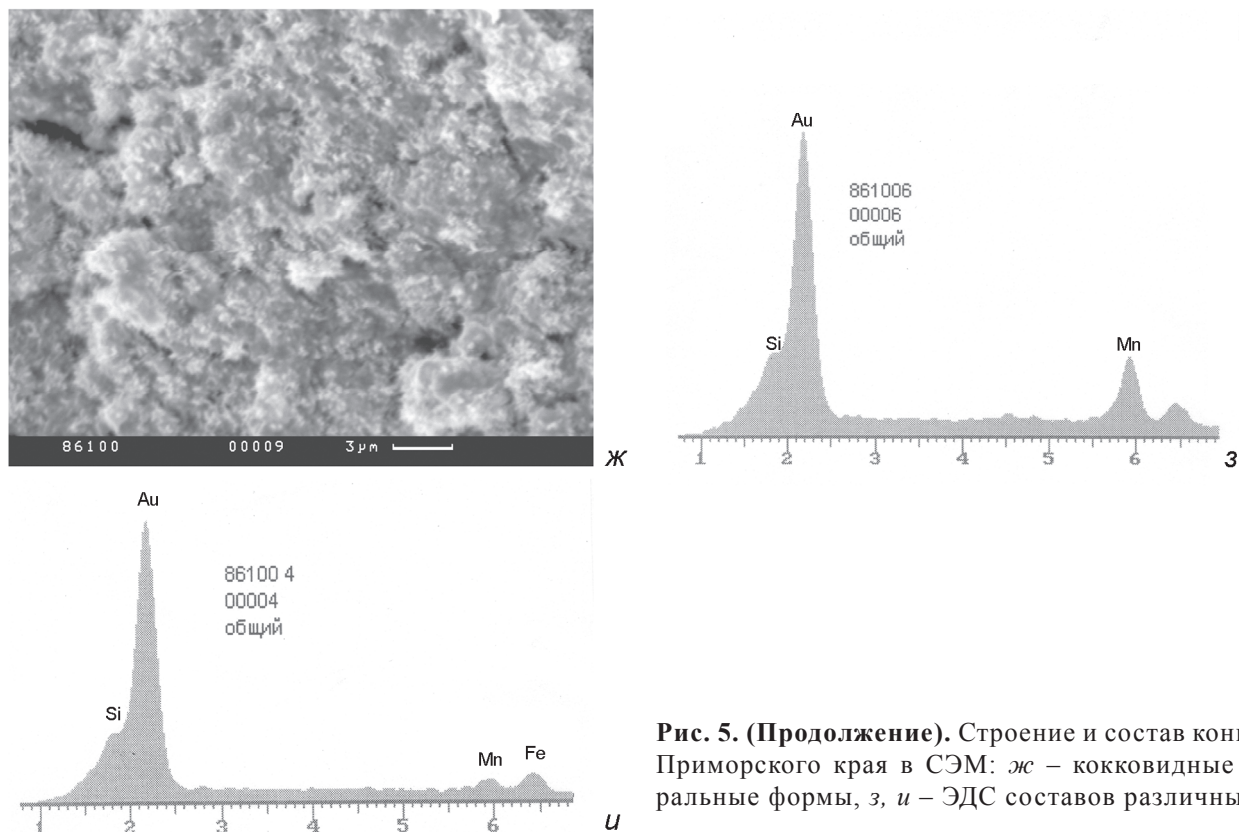
Для сравнения с представленными данными по микробиальному строению конкреций приводим фотографии в СЭМ выращенной в ИНМИ РАН в пробирке колонии современной формы цианобактерии *Oscillatoria*. Общий вид колонии, высушенной в тепловых лучах, показан на рис. 7а. На ее срезе при большом увеличении видно (рис. 7б), что колония сложена преимущественно нитчатыми микробиаль-



**Рис. 4.** Структура и состав конкреций Хабаровского края в СЭМ: *а* – общий вид конкреции с пористыми зонами нарастания колоний микроорганизмов; *б–д* – формы микроорганизмов: *б* – удлиненные кокковидные в поре конкреции, *в* – палочковидные, *г* – слипшиеся кокковидные и нитчатые, *д* – пустотелые; *е* – ЭДС состава марганцовистого участка.



**Рис. 5.** Строение конкреций Приморского края в СЭМ: *a* – общий вид конкреции, отчетливой зональности не наблюдается, *б* – гелевидное вещество с трещинками усыхания, *в–е* – морфология и формы гребневидных колоний микроорганизмов.



**Рис. 5. (Продолжение).** Строение и состав конкреций Приморского края в СЭМ: *ж* – кокковидные бактериальные формы, *з*, *и* – ЭДС составов различных зон.

ными формами, грубые аналоги которых могут быть найдены в исследованных конкрециях.

#### ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Существуют различные мнения по поводу формирования железо-марганцевых конкреций. Вызывает вопросы и источник повышенных концентраций в них элементов-примесей и, в частности, редкоземельных элементов.

Хорошо изучено происхождение почвенных конкреций [6, 9–11, 14]. На Дальнем Востоке их размещение объясняется в первую очередь колебаниями Eh и pH вмещающей среды, количеством органического вещества в почве и возрастом ландшафтов. Формирование конкреций интенсивно протекает в настоящее время и связано с определенными стадиями гидроформного режима почв [10].

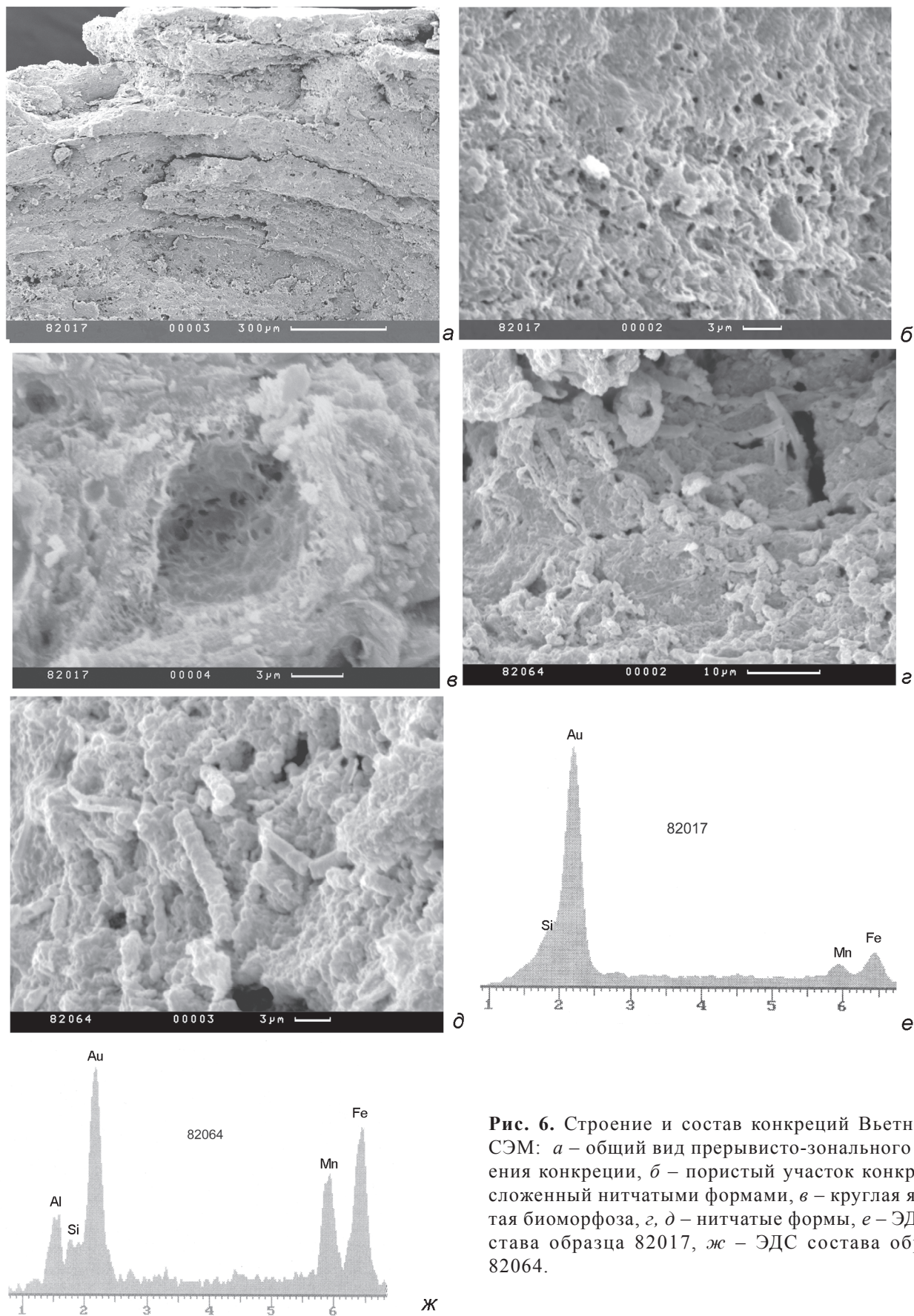
По данным Ф.В. Чухрова с соавторами [15–18], осаждение минералов марганца и железа в почвах возможно лишь из растворенных органометаллических форм этих металлов в окислительной обстановке в периоды иссушения почвенного слоя. Состав возникающих минералов зависит от скорости окисления двухвалентных марганца и железа, которая в свою очередь определяется вариациями значений pH почвенных растворов. В целом, предпосыл-

кой образования минералов железа и марганца в почвах является окисление  $Mn^{2+}$  и  $Fe^{2+}$ , которое может быть абиогенным и биогенным. Роль биогенного фактора сказывается на обогащении почвенного покрова марганцем относительно железа. Индикатором этого явления является отношение Mn/Fe [13].

Г.Н. Лысюк, рассматривая микро- и наноразмерные структуры марганцевых агрегатов в океанических конкрециях и корках выветривания, считает, что активную роль в формировании и трансформации оксидов марганца наряду с изменениями физико-химических параметров среды играют микроорганизмы [5]. На примере почковидных, слабо окристаллизованных (практически рентгеноаморфных) оксидов марганца из девонской коры выветривания карбонатных пород Светлинской площади Среднего Тимана делается вывод об их биогенной природе. Это подтверждается обнаружением под электронным микроскопом бактериальных структур, сложенных минерализованным гликокаликсом.

Конкреции из почв Новой Зеландии обогащены REE с аномальным содержанием церия [26]. Распределение редких земель в конкрециях коррелируется с их поведением во вмещающих почвах. Концентрация лантаноидов связывается с высокими содержаниями марганца в конкрециях и окислительно-вос-





**Рис. 6.** Строение и состав конкреций Вьетнама в СЭМ: *а* – общий вид прерывисто-зонального строения конкреции, *б* – пористый участок конкреции, сложенный нитчатыми формами, *в* – круглая ячеистая биоморфоза, *г*, *д* – нитчатые формы, *е* – ЭДС состава образца 82017, *ж* – ЭДС состава образца 82064.

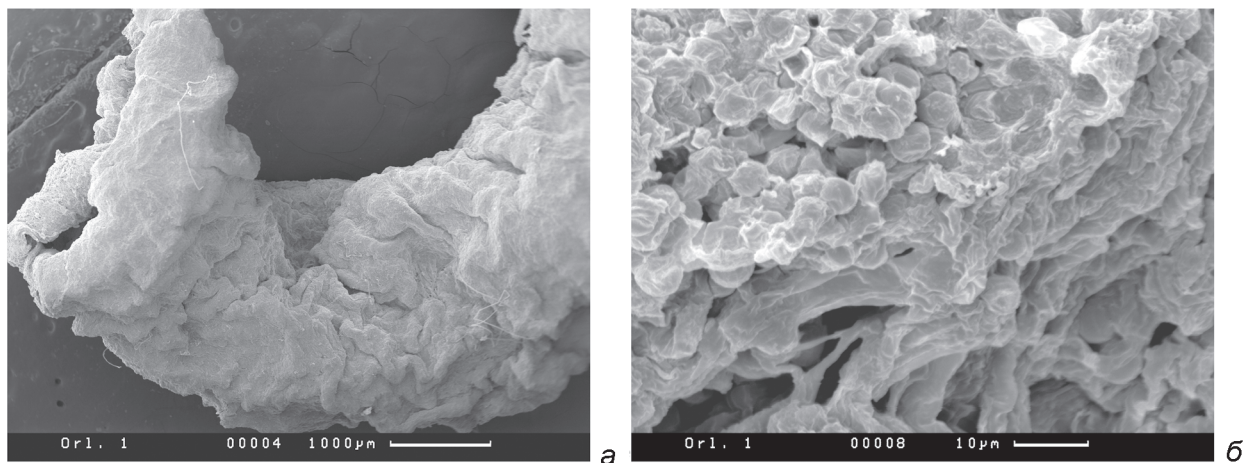


Рис. 7. Строение и состав современной колонии *Oscillatoria* в СЭМ: *а* – общий вид, *б* – фрагменты колонии при большом увеличении.

становительными условиями их формирования [26]. Минеральный состав почвенных конкреций разнообразен [15, 26]. В них фигурируют все минералы, обнаруженные в пизолитах из плиоцен-четвертичных отложений Дальнего Востока России и Вьетнама (табл. 1). Отмечается также формирование в пизолитах собственно марганцевых и алюминиевых слоев, что определяется различными геохимическими обстановками осаждения оксигидроксидов этих элементов [23].

В.В. Серединым и И.Н. Томсоном изучены металлоносные (главным образом, цериевые) конкреции из отложений Павловской и Лузановской угленосных впадин [12]. Согласно авторам, конкреции развиты в подошве нижнечетвертичных делювиальных глин, перекрывающих плиоценовые аллювиальные аркозы суйфунской свиты. По их мнению, образование конкреций носит эпигенетический характер и связано с геохимическим барьером на границе плиоценовых песков и четвертичных глин. Источником металлов предполагаются гидротермальные растворы и диффузионный и инфильтрационный механизмы поступления их к подошве глинистого экрана. Причина формирования в этих условиях собственно округлых конкреций не рассматривается.

Определенные сведения по условиям формирования гипергенных конкреций можно получить также из состава слагающих их минералов, являющихся индикаторами определенных физико-химических и фациальных обстановок. Ферригидрит образуется в результате быстрого окисления двухвалентного железа при смене восстановительных условий на окислительные. Важную роль в этом процессе играют железобактерии [3]. Определяющее значение в образо-

вании литиофорита принадлежит частицам гиббсита. Появление гиббситовых зародышей связано с распадом органосоединений алюминия. В результате структурного сходства минералов происходит топотактическое замещение гиббсита литиофоритом. В природе литиофориты встречаются в основном в латеритных продуктах выветривания базальтов и долеритов. Большое значение в их образовании придается органическому веществу в [16–18].

Изученные нами редкоземельные ЖМК имеют, видимо, свои отличительные особенности формирования. Локализация конкреций в подошве осадочных глин, их концентрически-зональное строение, присутствие фрагментов подстилающих пород коры выветривания, наличие в их составе терригенного кварца, не свойственного элювию базальтов, широкое развитие биоморфных структур – все это свидетельствует о диагенетическом образовании ЖМК. Марганец, железо и редкие земли поступали из коры выветривания базальтов.

В качестве элемента механизма формирования изученных ЖМК может быть рассмотрен диффузионный подток. Уровень грунтовых вод рассматриваемых разрезов приурочен к границе коры выветривания и неизмененных базальтов, что повсеместно наблюдалось В.М. Новиковым в колодцах и имеющих скважинах. В дождливые периоды, сопровождающиеся повышением уровня грунтовых вод, поровые металлоносные растворы продуктов коры выветривания базальтов “выжимались” к подошве перекрывающих глин. Рассматриваемый горизонт является окислительным геохимическим барьером, что находит свое отражение в резком увеличении значения окислительно-восстановительного потенциала. С

геохимическими барьерами связано значительное уменьшение интенсивности миграции химических элементов и их концентрация [8].

Изученные конкреции представляют, в общем, изначально сложные колонии микроорганизмов, включающие примесь реликтов пород коры выветривания и терригенных минералов, после отмирания существенно минерализованные оксидами железа и марганца. При такой минерализации могут превосходно сохраняться тонкие детали строения микробиты и колоний в целом, т.е. речь идет о процессах мумификации. В общем, это вполне аналогично тому, что известно, например, о минерализации карбонатами Mn и Fe строматолитов [4, 20]. Если в рассмотренных разрезах создаются благоприятные условия для развития колоний микроорганизмов и существует дренаж участков их развития водами, содержащими оксиды железа и марганца, посмертная минерализация отмирающих частей таких колоний просто неминуема. При этом отмирание и минерализация происходят по мере роста колонии, распространяясь от центра к периферии. Соответственно, последовательные концентрические зоны могут иметь различные содержания марганца и железа, в зависимости от меняющихся окислительно-восстановительных и кислотно-щелочных условий вмещающей среды. Шаровидный характер колонии, соответственно и конкреции, обеспечивается ее свободным ростом, не ограниченным твердыми, плотными поверхностями окружающего пространства. Поэтому, скорее всего, они развивались в крайне небольших временных водоемах в начале этапа отложения глин, в которых и захоронялись.

Важно отметить, что в разных климатических условиях характер микробитальных колоний, при общем типе минерализации, все же различается. Пока еще рано говорить о конкретных отличиях микробиты, поскольку еще мало статистического материала, но, тем не менее, намечаются различия в доминирующих особенностях микробиты в конкрециях, отражающих меридиональный профиль по восточной окраине Азии. Дальнейшее развитие подобных исследований сможет, видимо, принести достаточно много любопытных фактов в столь тонких процессах био- и рудогенеза. Полученные данные заставляют внимательнее отнестись к проблеме образования ЖМК в озерных и морских водоемах.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В плиоцен-четвертичных глинистых отложениях Дальнего Востока России и Вьетнама, развитых на корях выветривания базальтов, устанавливаются два горизонта развития гипергенных ЖМК. Первый

горизонт представлен почвенными бобовинами и оолитами. По своему составу они более железистые, чем марганцовистые [9–11, 14]. Второй горизонт приурочен к подошве глинистых отложений. Этот тип конкреций в рассматриваемых регионах до сих пор практически не был изучен. Они имеют обычные для пизолитов размеры и концентрически-зональное строение, сложены как общими, так и свойственными только северному и южному регионам минеральными фазами. Характерны высокие концентрации редкоземельных элементов (главным образом, церия), достигающие 3000 г/т. Источником металлов являлись коры выветривания базальтов. Формирование пизолитов, их минерализация в значительной степени обязаны жизнедеятельности и посмертной минерализации соответствующих колоний микроорганизмов на окислительном геохимическом барьере, развитом на границе плотных осадочных глин и подстилающих пористых, легко проницаемых продуктов коры выветривания базальтов.

Согласно минеральному составу и характеру микробиты, конкреции могут, при более широком изучении, выступать в качестве индикаторов палеоклиматической зональности изученной территории. Известна единственная публикация, освещающая близкие по составу и условиям локализации конкреции в Павловской и Лузановской угленосных впадинах Приморского края. Происхождение ЖМК ее авторы [12], однако, связывают с газами диагенетического и ювенильного происхождения, гидротермальными растворами и предлагают рассматривать их в качестве нового типа редкоземельных, практически цериевых руд.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президиума РАН “Происхождение и эволюция биосферы” (Подпрограмма II), гранта РФФИ 05-04-48008 и Ведущей научной школы № НШ-974.2003.5

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Бактериальная палеонтология. Учебное пособие. М.: ПИН РАН, 2002. 188 с.
2. Варнавский В.Г. Палеогеновые и неогеновые отложения Среднеамурской впадины. М.: Наука, 1971. 160 с..
3. Гипергенные окислы железа. М.: Наука. 1975, 206 с.
4. Занин Ю.Н., Замирайлова А.Г., Эдер В.Г., Писарева Г.М. Условия формирования и фации верхнеюрских марганцевосных отложений Западно-Сибирской плиты // Генетический формационный анализ осадочных комплексов фанерозоя и докембрия: Материалы 3-го Всерос. литолог. совещ. М.: Изд-во МГУ, 2003. С. 348–351.
5. Лысюк Г.Н. Микро- и наноразмерные бактериальные структуры марганцевых минералов // Наноминералогия. М.: Наука, 2005. С. 480–503.

6. Македонов А.В. Современные конкреции в осадках и почвах. М.: Наука, 1966. 284 с.
7. Новиков В.М., Наседкин В.В., Самоин Н.Д. и др. Месторождения минеральных пигментов Дальнего Востока России // Геология руд. месторождений. 1993. Т. 35, № 1. С. 83–96.
9. Росликова В.И. Марганцево-железистые конкреции в почвах Суйфуно-Ханкайской низменности // Почвоведение. 1961. № 4. С. 82–90.
10. Росликова В.И. Геохимические особенности новообразований в различных почвах Суйфуно-Ханкайской низменности // Почвоведение. 1973. № 10. С. 12–22.
11. Росликова В.И., Матюшкина Л.А. Особенности конкрециобразования в почвах Среднеамурской впадины в связи с литолого-геоморфологическими условиями // Геоморфология и палеогеография Дальнего Востока. Хабаровск, 1975. С.128–141.
12. Середин В.В., Томсон И.Н. Металлоносные железо-марганцевые конкреции кайнозойских континентальных впадин: пример уникально высоких накоплений церия в природных объектах // Докл. РАН. 2000. Т. 372, № 5. С. 668–672.
13. Тюрюканова Э.Б., Кононова Н.И. О поведении марганца и железа молодых образований гипергенеза // Геохимия. 1986. № 6. С. 861 – 868.
14. Фридланд В.М. Почвы и коры выветривания влажных тропиков. М.: Наука, 1964. 312 с.
15. Чухров Ф.В., Горшков А.И., Тюрюканов А.Н. и др. К геохимии и минералогии марганца и железа в молодых продуктах гипергенеза // Изв. АН СССР. Серия геол. 1980. № 7. С. 5–24.
16. Чухров Ф.В., Горшков А.И., Сивцов А.В., Березовская В.В. К минералогии марганца в продуктах латеритного выветривания // Изв. АН СССР. Серия геол. 1982. № 8. С. 87–100.
17. Чухров Ф.В., Горшков А.И., Сивцов А.В., Березовская В.В. К вопросу о конституции и генезисе литиофритов // Изв. АН СССР. Серия геол. 1985. № 2. С. 3–15.
18. Чухров Ф.В., Горшков А.И., Дриц В.А. Гипергенные окислы марганца. М.: Наука, 1989. 208 с.
19. Школьник Э.Л., Тан Тяньфу, Еганов Э.А. и др. Природа фосфатных зерен и фосфоритов крупнейших бассейнов мира. Владивосток: Дальнаука, 1999. 207 с.
20. Школьник Э.Л., Жегалло Е.А., Еганов Э.А. Карбонатно-марганцевые строматолиты и продукты их окисления в железо-марганцевом горизонте Каратаусского фосфоритового бассейна // Минералогия и жизнь: биоминеральные гомологии. Сыктывкар: Геопринт, 2000. С. 123–124.
21. Школьник Э.Л., Жегалло Е.А., Еганов Э.А. и др. Микроорганизмы и экзогенное рудообразование – на основе изучения фосфоритов, бокситов и марганцевых руд // Бактериальная палеонтология. М.: ПИН РАН. 2002. С. 90–91.
22. Школьник Э.Л., Жегалло Е.А., Богатырев Б.А. и др. Биоморфные структуры в бокситах (по результатам электронно-микроскопического изучения). М.: Эслан, 2004. 184 с.
23. Beauvais Anicet, Nahon Daniel. Nodules et pisolites de degradation des profiles d' alteration manganiferes sous conditions lateritiques exemples de cote d'Ivoire et du Gabon // Sci. geol. Bull. 1985. V. 38. fasc.4. P. 359–381.
24. Mc Kenzie R. M. The manganese oxides in soils // Geol. and geochem. Manganese. V. 1. Budapest. 1980. P. 259 – 269.
25. Müller P., Bau M. Rare-earth patterns with positive cerium anomaly in alkaline waters from Lake Van Turkey // Earth and Planetary Science Letters. 1993. V. 117. P. 671–676.
26. Rankin P. S., Childs C. W. Rare earths and other trace elements in iron manganese concretion from a catenary sequence of yellow grey earths soils, New Zealand (Note) // New Zealand Journal of Geology and Geophysics. 1987. V. 30, N 2. P. 199 – 202.

*Рекомендована к печати Г.Л. Кирилловой*

***V.M. Novikov, E.L. Shkolnik, Ye.A. Zhegallo, V.K. Orleanskiy***

### **Features of formation of hypergene ferromanganese nodules (Russian Far East and Vietnam)**

Ferromanganese nodules (pisolites), forming accumulations at the bottom of the Pliocene-Quaternary argillaceous deposits of the Russian Far East and Vietnam, are investigated. They are made up of both general minerals (authigenic vernadite, ferroxigite, goethite, halloysite, and terrigenous quartz) and minerals intrinsic to northern (authigenic hollandite, lithioforite, and bernessite) or southern regions (authigenic alumoforite, lepidocrocite, ferrihydrite, gibbsite, and terrigenous ilmenite). The pisolites are considered as microbial colonies, in which manganese and iron oxides form biomorphoses. The dying and mineralization of microorganisms occurred in the course of the colony growth, sequentially from the center to the periphery of the nodules. The origin of iron-bearing pisolites was guaranteed by the oxidation geochemical barrier developed at the boundary of dense sedimentary clays and underlying highly porous, easily permeable products of basalt weathering.

***Key words:* ferromanganese nodules, microorganisms, Russian Far East, Vietnam.**