



УДК 550.42:551.89

Н.А. Махнач

НАКОПЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПЛЕЙСТОЦЕНОВЫХ И ГОЛОЦЕНОВЫХ АУТИГЕННЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ ОБРАЗОВАНИЯХ

Установлено, что содержания некоторых химических элементов в аутигенных минеральных образованиях могут существенно превышать кларки для четвертичных отложений в целом. Типичная ассоциация микроэлементов мономинеральных кальцитовых скоплений (озерных, источниковых, педогенных, техногенных) представлена стронцием, барием, медью, никелем. Примесь диагенетического вивианита к озерному кальциту вызывает обогащение карбонатных залежей фосфором, цинком, барием, никелем, медью. Рассеянная сульфидная минерализация в известковых осадках прослеживается по повышенной доле серы (до 2%) и железа. В генетически различных скоплениях оксидов железа и марганца (педогенных рыхлых конкрециях и твердых ортштейнах, аллювиально-болотных рудах, сцементированных горизонтах из подпочвенной части терригенных отложений, озерных диагенетических конкрециях и корках) способны накапливаться большие количества марганца, фосфора, бария, цинка, меди, кобальта, никеля, хрома, свинца и ванадия. Сходные по минеральному составу аутигенные тела могут являться продуктами различных геохимических барьеров. Это во многом определяет различия в тенденциях и масштабах накопления элементов в аутигенных фазах.

Введение. Четвертичные отложения области материковых плейстоценовых оледенений содержат определенный набор аутигенных минералов, локализованных в почвах, подпочвенной части моренных, водно-ледниковых, аллювиальных, эоловых (лессовидных) и др. толщ, в озерных и болотных залежах. Этот набор включает карбонаты (кальцит, сидерит, родохрозит), фосфаты (вивианит и его окисленные разновидности, апатит), моно- и дисульфиды железа (троилит, пирит, марказит), оксиды железа (ферригидрит, гетит, гематит, лепидокрокит, ферроферригидрит, маггемит, магнетит), оксиды марганца (псиломелан, вад, вернадит, пиролюзит, манганит и др.), оксиды титана, сульфат кальция (гипс), силикаты (опал, кварц), алюмосиликаты (каолинит, гидрослюда, вермикулит, почвенный хлорит, монтмориллонит, аллофан).

В различных аутигенных минералах депонируются элементы-эвтрофикаторы и контаминанты природных вод (фосфор, сера, железо, марганец), компоненты парниковых газов (в частности, углерод), токсичные микроэлементы. В связи с этим минералообразование имеет особую экологическую роль. С одной стороны, в аутигенных фазах сосредоточиваются вредные элементы, что способствует очищению от них почвы и воды. С другой стороны, аутигенные минералы устойчивы только в обстановке своего образования и при естественном или техногенном изменении рН-Еh условий накопленные химические элементы могут выводиться в раствор и загрязнять гидросферу.

На фоне обилия данных о химическом составе различных генетических типов четвертичных отложений Беларуси [1–5] геохимическая специфика вторичных фаз (особенно в части микроэлементов) остается малоизученной.

Точная оценка химического состава конкретных аутигенных минералов без применения наноаналитических методов является непростой задачей. Как правило, аутигенный компонент в залежах, линзах, конкрециях, ризокрециях, литифицированных горизонтах и участках находится в смеси с аллотигенной обломочной матрицей (иногда в виде рассеянных микроскопических частиц), а собственно аутигенная составляющая часто представлена парагенезом нескольких минералов. Легче оценить тенденции и масштабы аккумуляции химических элементов в типичных аутигенных (обычно по-



лиминеральных) телах, что и является целью настоящей работы. Исследованные скопления типизованы по доминирующему минералу (или минералам) и, более подробно, по наличию подчиненной минеральной примеси, особенностям морфологии, локализации, механизма формирования, по принадлежности к определенной стадии литогенеза. Данные о природных телах дополняются сведениями о минеральных образованиях техногенного происхождения (или развитых на техногенном субстрате), а также полученных экспериментальным путем.

Фактический материал и методика исследования. Бóльшая часть охарактеризованных образцов аутигенных тел собрана автором в ходе полевых экспедиций и экскурсий на территориях Беларуси и Польши.

Доля органического вещества (ОВ) главным образом в озерных и источниковых аккумуляциях определена по потере веса сухой породой после прокаливания в течение 2 часов при 350°C.

Минералы диагностировались рентген-дифрактометрическим методом на установке ДРОН-3 (аналитик Л.П. Евстратенко) и путем изучения шлифов.

Содержание химических элементов определялось А.Б. Комаровым и Е.М. Савицкой методом рентген-флуоресцентного анализа на установке СРМ-18 (макроэлементы) и спектральным методом И.Н. Тетеревой, Б.Е. Островской и С.Л. Трошиной на анализаторе АИ-1024 (микроэлементы).

Содержания макроэлементов выражались (за исключением серы и хлора) в форме оксидов в весовых процентах от зольного остатка, а микроэлементов – в мг/кг. Концентрации натрия и хлора (обычно весьма малые и варьирующие без видимой закономерности) не обсуждаются. Также не интерпретируются колебания содержания циркония, отражающие изменчивость доли обломочной фракции в минеральных образованиях.

Помимо авторских данных анализируются литературные сведения о химическом составе аутигенных образований из Беларуси, Польши, Англии, Дании, Швеции, Канады. Концентрации компонентов, приводимые в использованных источниках, пересчитаны в формы оксидов (макроэлементы) и в элементную форму (сера, микроэлементы).

Описание и интерпретация результатов. Химический состав скоплений аутигенных минералов приведен в серии таблиц. В каждой из них в левой колонке даны средние содержания (весовые проценты) макроэлементов в четвертичных отложениях Беларуси в форме оксидов (ССЧО) [6] и кларки микроэлементов [7], т.е., по сути, типичные концентрации для терригенной части породы. Прочерк в таблицах означает, что содержание элемента не определялось, а цифра 0, что концентрация элемента не достигает предела обнаружения.

Кальцитовые скопления. В рассматриваемой группе, включающей преимущественно кальцитовые тела без видимой второстепенной минерализации и с пренебрежительно малой долей обломочного материала, выделяется несколько разновидностей. Одна из них – это залежи источникового и озерного мела, осаждение которого вызвано удалением CO₂ из озерной воды в результате фотосинтетической деятельности макрофитов, водорослей, планктона и, как следствие, повышением рН. На отдельных глубинных интервалах таких залежей удалось выявить практически чистые от обломочной примеси кальциты.

Из образований педогенного генезиса морфологической разновидностью, почти не содержащей обломочной примеси, является выполнение пустот, образовавшихся после разложения крупных древесных корней (внутреннее выполнение ризокреций).



Формирование кальцита в таких полостях связано с сезонными и суточными флуктуациями содержания углекислого газа в процессе корневого дыхания и в какой-то мере с испарением раствора. Иногда лишеными кластогенной примеси бывают кутаны (микросталактитовые цементы на нижней поверхности гальки), формирующиеся в результате испарения воды.

Специфическую группу чистых кальцитов представляют эфемерные сталактиты белого, светло-серого, желтовато-серого цвета длиной 2–15 см и толщиной (в верхней части) 0,2–2,0 см, широко распространенные в техногенном ландшафте на нижних поверхностях бетонных мостов и карнизов. Характеристика таких образований основана на результатах исследования 120 проб, взятых в пределах Минска, а также на автомобильных мостах, пересекающих 13 белорусских рек [8]. Еще одним вариантом кальцитов на искусственных сооружениях являются выполнения полостей растворения строительного цемента. В техногенных ландшафтах кальцит образуется в результате реакции карбонатизации бетона [9], которая имеет следующий вид: $\text{портландит } \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Вследствие выщелачивания атмосферной водой портландита происходит быстрое и сильное повышение pH (до 12) и немедленное выпадение кальцитовой фазы.

В группе чистых кальцитов рассматривается также накипь, образование которой происходит на совмещенном испарительно-термическом геохимическом барьере, а также кальцитовый продукт криогенного барьера, искусственно осажденный из воды путем ее многократного замораживания (сопровождающегося повышением минерализации остаточного раствора и перенасыщением его относительно кальцита) и растопления льда.

О чистоте рассматриваемых образований от обломочной компоненты можно судить по незначительному количеству *кремния, алюминия, титана, калия* (таблица 1). Этих элементов особенно мало в озерных и источниковых осадках (столбцы 1–8). В почвенных кальцитах и в продуктах карбонатизации строительного цемента имеется малая обломочная примесь. В кальцитовой накипи (продукте испарительного барьера), где SiO_2 содержится в количестве 3,81%, можно ожидать присутствие малой примеси аутигенного аморфного кремнезема или кварца. Содержание *магния* указывают на принадлежность кальцита к низкомагнезиальной разновидности. Колебания концентрации элемента в озерных и источниковых залежах связаны с различной долей доломита в карбонатах водосбора. В накипи содержание магния повышенное (5,93% MgO), что обусловлено эвапоритовым генезисом кальцита. Содержание *железа* существенно ниже ССЧО, а *марганца* колеблются вокруг ССЧО и лишь в кальцитовой инкрустации из заболоченной (и, следовательно, характеризующейся пониженным Eh) источниковой залежи составляет 4,6 ССЧО (столбец 7). Содержание *фосфора*, как правило, не превышают ССЧО более чем вдвое и только в педогенной ризокреции (столбец 9) составляет 4,3 ССЧО. Из этого следует, что в почвенной обстановке реализуется едва заметное окклюдование фосфора в кальците. Содержание *серы* во всех объектах выше ССЧО. Ее минеральные формы могут быть различными: в озерных и источниковых залежах возможно присутствие не регистрируемых моно- и дисульфидов; в кальцитах, сформировавшихся на испарительном барьере, может быть примесь сульфата. Содержания *бария* всегда (за исключением травертинов гряды Чернышева, Республика Коми, столбец 8)





выше кларковых в 1,9–4,3 раза, а в сталактитах на бетонных сооружениях – в 7,0–9,3 раза. *Кобальт* встречается в единичных объектах, а *хром* (в количестве ниже кларка) несколько чаще. То, что наличие хрома в растворе приводит к формированию хромсодержащего кальцита, иллюстрируется следующим наблюдением. В эфемерных сталактитах он встречен в половине проб (в среднем 5 мг/кг), причем почти исключительно на территории Минска. Отличительной особенностью распределения *меди* является ее постоянное присутствие в количестве ниже кларкового и весьма малое варьирование содержания в природных кальцитах. Свидетельством того, что элемент может накапливаться в кальците в количествах, превышающих кларковые (30–45 мг/кг), являются данные по продуктам карбонатизации бетона (столбцы 11–13) и по техногенным и полученным в эксперименте кальцитам, выпавшим из воды, контактировавшей с металлическими трубами (30–65 мг/кг, столбцы 14, 15). *Никель* является практически постоянным компонентом озерных и источниковых кальцитов (в количестве ниже или около кларка), а также встречен в искусственно осажденном кальците (столбец 15). Небольшие концентрации спорадически встречающегося в природных образованиях *свинца* могут объясняться его вхождением в обломочную примесь. Однако то обстоятельство, что он постоянно встречается в эфемерных сталактитах (в пределах Минска – в количестве до 210 мг/кг) [8], говорит о том, что свинцовое загрязнение раствора можно фиксировать, изучая аутигенный кальцит. Количество *стронция*, неперменного компонента кальцитов, обычно составляет от 1,8 до 9,1 кларка. По содержанию элемента резко выделяются сталактиты (в среднем 40,9 кларка и до 89 кларков). Таким образом, стронций (возможно, в составе стронцианита), так же как и барий, активно депонируется в продуктах сильного щелочного барьера и в меньшей степени на испарительном барьере (карбонатная кутана, столбец 10). *Ванадий* встречается не всегда (вероятно, как составляющая обломочной примеси). *Цинк* обнаружен в травертинах гряды Чернышева (столбец 8), и в значительном количестве в продукте изменения строительного цемента (столбец 13), и в искусственных кальцитах, выпавших из растворов, метаморфизованных при контакте с металлическими трубами (столбцы 14, 15).

Преимущественно карбонатные озерные и источниковые отложения с второстепенной диагенетической (сульфидной и фосфатной) минерализацией. Аналитические данные (таблица 2) получены в результате изучения ряда слоев нескольких озерных и источниковых залежей (в том числе тех, которые упоминались в предыдущем разделе). Присутствие диагенетических минералов фиксируется при визуальном осмотре керна (голубовато-зеленые линзочки, слойки, включения окисленного вивианита) и в шлифах (агрегаты фрамбоидов пирита).

Как можно судить по содержаниям *калия*, *титана*, *алюминия*, *кремния*, в таблице 2 представлены данные как по образованиям с малой долей аллотигенной части (столбцы 1, 2), так и по существенно контаминированным ею (до 41% SiO₂). Наиболее значительные концентрации *фосфора* (столбец 5) и *серы* (столбец 3) приурочены к осадкам с большой долей аллохтонной части и ОВ, обеспечивающих восстановительные условия, необходимые для формирования сульфидной и фосфатной минерализации. *Магний* присутствует в количестве, свойственном чистым кальцитам. Его минимальные доли в залежи озера Сергеевское (столбцы 3, 4), по-видимому, являются следствием малого содержания обломочного доломита в породах водосбора. При особенно больших концентрациях фосфора (23,6 ССЧО, столбец 4; 51,9 ССЧО, столбец 5) или серы (67,7 ССЧО, столбец 3) соотношение Fe₂O₃/MnO особенно велико. Это означает, что при активной аккумуляции сульфидов и вивианита в диагенезе *марганец* выводится



из осадка в воду и загрязняет ее. В погребенной залежи Птичь (столбец 2) наблюдается относительно большая величина соотношения Fe_2O_3/MnO (2,57). Содержания меди, никеля, ванадия, стронция и бария находятся на уровне, присущем чистым карбонатным осадкам (за исключением залежи озера Неропля). Сходство с чистым кальцитом прослеживается также в отсутствии свинца, цинка, хрома и в спорадической встречаемости кобальта. Максимальные концентрации бария, никеля, меди, цинка и наличие свинца отмечены в наиболее обогащенном вивианитом осадке озера Неропля (столбец 5), что подтверждает известную из литературы способность вивианита водоемов служить долговременным стоком для этих элементов [11].

Таблица 2 – Химический состав карбонатных озерных и источниковых отложений с второстепенной диагенетической минерализацией.

Компонент	1	2	3	4	5
ОВ, %	20,3	10,2	71,6	64,4	49,9
K_2O (2,20)	0,11	0,10	1,31	0,51	0,34
MgO (1,40)	1,74	2,16	0,71	0,58	2,28
CaO (2,60)	52,8	52,8	12,5	26,0	19,9
TiO_2 (0,36)	0,028	0,02	0,35	0,13	0,16
MnO (0,05)	0,27	1,08	0,23	0,21	0,59
Fe_2O_3 (4,70)	4,03	2,78	20,1	19,7	31,3
Al_2O_3 (10,9)	0,38	0,73	5,62	2,20	1,54
SiO_2 (72,5)	2,20	1,47	41,9	23,1	21,9
P_2O_5 (0,12)	0,17	0,25	1,00	2,83	6,23
S (0,03)	0,85	0,86	2,03	0,84	0,67
Ba (107)	288	302	–	–	666
Co (7,8)	0	3,8	–	–	10
Cr (34,2)	0	0	–	–	0
Cu (16,2)	4,3	12,3	–	–	32,7
Ni (11,9)	7,5	19	–	–	27,9
Pb (14,9)	0	0	–	–	7,6
Sr (110)	200	244	–	–	0
V (29)	3,5	5,1	–	–	8,6
Zn (36,6)	0	0	–	–	359

Примечание – 1 – залежь из оз. Оконо ($54^{\circ}50'$ с.ш., $28^{\circ}32'$ в.д.), примесь рассеянного фрамбоидального пирита, осадки конца пребореала – начала бореала, n = 4; 2 – погребенная залежь Птичь ($53^{\circ}48'$ с.ш., $27^{\circ}25'$ в.д.), примесь сульфидов железа, осадки пребореала и бореала, n = 9; 3 – залежь из оз. Сергеевское ($53^{\circ}30'40''$ с.ш., $27^{\circ}45'40''$ в.д.), примесь моносльфидов железа и в меньшей степени вивианита, поверхностный слой в 20 см, n = 3; 4 – залежь из оз. Сергеевское ($53^{\circ}30'40''$ с.ш., $27^{\circ}45'40''$ в.д.), примесь вивианита, осадки суббореала, n = 5; 5 – залежь из оз. Неропля ($54^{\circ}01'$ с.ш., $29^{\circ}45'$ в.д.), примесь вивианита, голоценовые осадки, n = 18

Скопления аутигенных оксидов железа и марганца в автономных и гидроморфных почвах. В рассматриваемой группе выделяется несколько морфологических и генетических разновидностей. Рыхлые педогенные железо-марганцевые конкреции анализируются на примере черных, особенно крупных (диаметром до 1,5 см) образований из двух польских пунктов (материалы автора) и по литературным данным. Также рассматривается редкая разновидность педогенной гетитовой минерализации – удлиненные пальцеобразные, иногда эллипсоидальные, плотно сцементированные, с массивным внутренним строением стяжения бурого цвета (длиной до 20 см и диаметром до 4 см),



с поверхности покрытые слоем порошковидной охры. Они обнаружены в нижней части выщелоченного от карбонатов субпрофиля на глубине 110–115 см в почве, развитой на мелкоземистой сожской морене у г.п. Красносельский Волковысского района. Генезис таких конкреций нельзя считать установленным. Не исключено, что они являются результатом замещения крупных карбонатных ризокреций и эллипсоидальных конкреций.

Среди продуктов гидроморфных почв исследованы типичные аллювиально-болотные руды из двух белорусских местонахождений – кавернозные плиты, локализованные в пойменных отложениях на межennom уровне реки в непосредственной близости от приречных болот.

Специфическим вариантом твердой болотной руды, связанным с осаждением оксидов на щелочном геохимическом барьере, является рудный слой мощностью 5–10 см, перекрывающий залежь озерного мела и залегающий под покровом торфа мощностью 40 см (близ д. Мошеное Дзержинского района).

Еще одна разновидность скоплений оксидов в гидроморфной почве (оглиненном торфянике) – это покров вишнево-красной охры (гетит и гематит), встреченный на осушенном массиве Синюха. Формирование красных охр обычно связывают с ураганым окислением при торфяных пожарах [12].

Аутигенная часть различных разновидностей характеризуется определенной спецификой накопления макро- и микроэлементов (таблица 3). Существенны вариации содержания *железа* и *марганца* и соотношения Fe_2O_3/MnO . В педогенных рыхлых конкрециях (столбцы 1–4) может относительно преобладать либо железо, либо марганец, по-видимому, в зависимости от степени гидроморфизма почвы и контрастности сезонных вариаций Eh. Так, известно, что в конкрециях из глинистых почв концентрация железа положительно коррелирует с количеством атмосферных осадков, а содержание марганца – отрицательно [13]. Твердые конкреции или ортштейны (столбец 5), рудный слой на контакте «торф–озерный мел» (столбец 12) и вишнево-красная охра (столбец 13) бедны марганцем. Аллювиально-болотным рудам (столбцы 6–11) присуще изменчивое соотношение Fe_2O_3/MnO : от 88,9 (руды окрестностей Варшавы, столбец 10) до 2,2 (болотные руды Швеции, столбец 8). В плитах из пойменных накоплений р. Бобр соотношение Fe_2O_3/MnO достигает 5,8. Таким образом, аллювиально-болотные руды иногда выступают значительными депонентами марганца. Аккумуляции *серы* не отмечено в почвенных железо-марганцевых конкрециях (столбцы 1, 2), в болотной руде из поймы р. Бобр (столбец 6), в вишневой охре (столбец 13). Ее несколько больше в ортштейне и руде из поймы р. Друть (столбцы 5, 7). В очевидно повышенном количестве сера содержится только в железорудном слое на границе «торф–мел» (столбец 12), что, по-видимому, указывает на возможность образования сульфидов в континентальном торфянике, контактирующем со щелочной средой. *Фосфор* не включается в почвенные рыхлые порошковидные железо-марганцевые конкреции (столбцы 1–2). В твердых ортштейнах из Красносельского (столбец 5) фосфора несколько больше. Еще более богаты элементом болотные руды (как кавернозные плиты, так и охра, – столбцы 8, 10), где, вероятно, присутствуют фосфаты железа, не регистрируемые рентгеном и не видные в шлифах. При этом среди болотных руд есть как сильно фосфорные (до 8,20% P_2O_5 в рудах из поймы р. Друть – столбец 7), так и менее фосфорные разновидности. Так или иначе, болотные руды выступают значительным долговременным депонентом фосфора. В целом наиболее фосфорные тела относительно небогаты марганцем и наоборот.





Содержания *бария* всегда выше кларковых, причем его концентрации особенно велики в железо-марганцевых рыхлых почвенных конкрециях (12,1–23,5 кларка – столбцы 1, 2). Содержания *кобальта* (за исключением 3 случаев) превышают кларк. Особенно значительны концентрации в рыхлых железо-марганцевых педогенных конкрециях (столбцы 1–4) и болотных рудах Швеции (столбец 8) – в объектах, наиболее богатых марганцем по сравнению с железом. Это подтверждает известное мнение о манганофильности кобальта в отличие от сидерофила *хрома* [20], аномальная концентрация которого среди белорусских объектов (155 мг/кг) встречена в лишенном марганца ортштейне (столбец 5). *Медь* в количестве, превышающем кларковое, накапливается во всех разностях, кроме белорусских аллювиально-болотных руд (столбцы 6, 7) и горизонта на контакте «торф–мел» (столбец 12). В рыхлых железо-марганцевых конкрециях (столбцы 1–4) концентрация меди составляет 3,1–5,2 кларка, а в твердом ортштейне (столбец 5) 5,7 кларка. *Никель* и часто *свинец* аккумулируются в рыхлых почвенных конкрециях (столбцы 1–4). Единственная аномалия *ванадия* приурочена к твердому почвенному ортштейну (столбец 5). Концентрации *цинка* изменчивы: в пределах каждой из морфологических разностей они могут значительно превышать кларк, но могут быть и невысокими и даже не обнаруживаемыми.

Скопления оксидов железа и марганца в подпочвенной части четвертичного покрова. Морфологические особенности и механизмы образования скоплений оксидов железа и марганца, локализованных ниже почвы, разнообразны. Одна из разновидностей – это горизонты, внешне сходные с таковыми аллювиально-болотных руд. Так, черные плотные коры (горизонты, линзы) мощностью от нескольких см до метра и протяженностью в десятки метров вскрыты карьером близ д. Гардавице (Польша, Силезское воеводство) на глубине 4 м. Аналогичный по условиям залегания и внешнему облику горизонт минерализации был выявлен во флювиогляциальных отложениях близ д. Пиваши Солигорского района. Генезис обсуждаемых горизонтов не может быть связан ни с подзолистым (глубина залегания тел слишком велика), ни с болотным процессом (поскольку минеральные проявления локализованы на хорошо дренируемых водоразделах). Происхождение минерализации можно связывать с какими-то палеообстоятельствами (приледниковой, перигляциальной) и интенсивным развитием оглеения в деятельном слое вечной мерзлоты или в горизонтах межмерзлотных вод.

Еще одна из изученных разностей локализована не в четвертичных отложениях, а непосредственно под ними. Это железорудное выполнение трещин в гранитном массиве в пос. Микашевичи. Образцы отобраны с глубины 15 метров от дневной поверхности, примерно в 6 метрах ниже перекрывающей гранит четвертичной песчаной толщи. В темно-серых, почти черных рудных корках мощностью до 5 мм среди рентгеноморфных оксидов железа, гетита и гематита имеются реликты сидерита.

Своеобразные аутигенные железистые образования были встречены в подошве вислинской (поозерской) морены (гл. 12–13 м), залегающей непосредственно на юрских известняках близ пос. Вапенно Куявско-Поморского воеводства Польши. Здесь отдельные окатанные известняковые гальки (диаметром 4–6 см) заключены в твердую черную оболочку мощностью 3–7 мм. По данным рентгендифрактометрического анализа, в ней доминирует гетит и, возможно, имеется малая примесь сидерита.

В песчаных и песчано-гравийных отложениях в Беларуси и Польше изредка встречаются обломки пиритсодержащих пород, почти полностью (за исключением ядра) замещенные оксидами железа (III). Иногда внутри гетитовой оболочки (в полости)





сохраняются только отдельные агрегаты – остатки пиритноносного материала. Окисление пирита сопровождается выделением серной кислоты и создает агрессивную среду.

Вероятно, поэтому в соседстве с измененными пиритами залегают легкие, рыхлые чаще коричневато-желтые, реже вишнево-красные образования галечной размерности без признаков зонального строения, сложенные порошковидной охрой (иногда с повышенным содержанием кальция). Это продукты замещения карбонатных обломков в кислой среде с обилием растворенного железа.

Кроме названных разновидностей следует назвать плотные твердые полые конкреции, сложенные бурыми оксидами железа, причем в железорудной оболочке, нередко наблюдается чередование темных, иногда почти черных, и светлых буровато-желтых зон. Внутренняя полость конкреций выстлана желтым плотно литифицированным материалом. Происхождение таких полых конкреций можно связывать с растворением карбонатных обломков после покрытия их железорудной оболочкой.

Широко распространенной формой аккумуляции оксидов железа и марганца являются пленки, рубашки на песчаных зернах. В статье рассматриваются техногенные варианты таких покрытий.

Среди объектов обсуждаемой группы (таблица 4) содержания SiO_2 , главного компонента обломочной фракции, варьирует от 4,11% до 83,2%. Соотношения $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MnO}$ значительно варьируют. Минимальное соотношение (0,41) зарегистрировано в рудном горизонте из толщи близ д. Пиваши Солигорского района (столбец 1) и в оболочках на песчаных кварцевых зернах из водоочистных сооружений г. Саарбрюкена (0,81, столбец 14). Относительно высоким содержанием *марганца* характеризуются также продукты замещения карбонатных обломков – полые гетитовые конкреции, гетитовая рубашка на карбонатном обломке и оксиды из трещин Микашевичского гранитного массива (столбцы 8, 9, 12). В остальных объектах содержание марганца либо кларковое, либо превышает его в несколько раз, максимум на 1 порядок. Концентрации *фосфора* также изменчивы. В 10 случаях из 17 они колеблются от аналитического нуля до значений, превышающих ССЧО не более чем вдвое. Способностью к удержанию фосфора обладают оксиды водоочистных сооружений (4,39% P_2O_5 , столбец 14) и в какой-то мере следующие: гетитовая оболочка пиритсодержащего обломка (0,61% P_2O_5 , столбец 4а); охристый продукт замещения пирита (1,10% P_2O_5 , столбец 6); гетитовые оболочки карбонатных обломков (0,76% P_2O_5 , столбец 8 и 0,92% P_2O_5 , столбец 9); охра, замещающая карбонатный обломок (1,05% P_2O_5 , столбец 10). Таким образом, в подпочвенной части четвертичных отложений возможно депонирование фосфора в оксидах (хотя и в существенно меньшей степени, чем в почве). *Сера* в заметных (очевидно превышающих ССЧО) количествах встречается только в пиритсодержащих обломках и в продуктах их неполного изменения. Содержание *бария* всегда несколько выше кларковых. Максимальное количество элемента (10027 мг/кг) зарегистрировано в техногенно загрязненных существенно марганцевых оксидах водоочистных сооружений г. Саарбрюкен и в преимущественно марганцевом рудном проявлении из Солигорского района (1200 мг/кг, столбец 1). В целом масштабы аккумуляции бария меньше, чем в аллювиально-болотных рудах, рыхлых почвенных конкрециях, карбонатных сталактитах. Концентрации *кобальта* иногда несколько выше кларковых, причем его повышенные содержания коррелируют с обогащенностью марганцем. *Хром* встречен в единственном объекте. Содержания *никеля* иногда достигают значительных величин. Доля *свинца* может объясняться его вхождением в обломочную часть минеральных скоплений. Это в целом касается и *ванадия*. Однако в трех случаях выявлены его аномально



высокие концентрации (100 и более мг/кг): в охристых продуктах изменения пирита и карбонатов (столбы 7, 10, 11). Максимальные концентрации *меди* зарегистрированы в техногенных оксидах из Саарбрюкена (столбец 14) и в тех же охристых образованиях, где имеются аномалии ванадия. Содержания *цинка*, как правило, превышают кларковые. Однако его нет в рудном горизонте из Гардавице (столбец 2), пиритсодержащих обломках и продуктах их изменения (столбцы 2–3а).

Диагенетические оксиды железа и марганца в озерных отложениях. Скопления оксидов железа и марганца, связываемые с процессами диагенеза (взаимодействия растворов на контакте «осадок – придонная вода», а также внутри осадка), представлены несколькими разновидностями. Одна из них – это полые, темно-серые до черного преимущественно ферригидритовые и гетитовые неплотно литифицированные ризокреции диаметром 0,5–2,0 см, встречающиеся в карбонатных осадках погребенной озерной залежи Адров (Оршанский район). Они сформировались на границе восстановительных условий вблизи разлагающихся корней водной растительности и более окислительной и щелочной обстановки в толще карбонатных отложений.

В некоторых глубоких озерах образуются обогащенные железом и марганцем сапропели и илы. Скопления железа иногда приобретают конкреционную форму. В Беларуси известными местами концентрации конкреций являются озеро Ричи Браславского района и озеро Богдановское Сенненского района. В озере Ричи наиболее крупные (диаметром до 9–12 см и толщиной до 3–5 мм) плоские блюдцевидные конкреции на каменных ядрах найдены на глубинах от 8 до 12 м в прибрежной зоне [5]. Железо-марганцевое рудообразование, по-видимому, было распространено и в водоемах межледниковых этапов. На это указывают находки переотложенных железорудных конкреций в моренных и флювиогляциальных отложениях (в частности, у д. Стражево Дубровенского района). Конкреции и окисленные коры встречаются в осадках многих озер ледниковой области Европы и Северной Америки [22, 23]. В научной литературе обсуждаются возможные механизмы образования конкреций. Так, предполагается несколько путей поступления растворов, обогащенных железом и марганцем, в окислительную обстановку: с поверхностным или грунтовым стоком с водосбора; в результате диффузии из донного осадка; в результате проникновения воды из восстановленного гипоглимниона в обогащенный кислородом эпилимнион.

Среди рассматриваемых разностей (таблица 5) существует большая вариация в соотношении Fe_2O_3/MnO . В ферригидрит-гетитовых (с примесью кальцита) ризокрециях (столбцы 1, 1а) доля *марганца* явно ниже в более глубоко залегающих (и, следовательно, образовавшихся на большей глубине) осадках. В минерализованных сапропелях (столбцы 2, 3) имеются большие различия в соотношении Fe_2O_3/MnO между осадками озер Лесковичи и Полозно. В конкрециях из озера Ричи на меньших глубинах (столбец 4) локализованы более марганцевые конкреции, чем в глубоководной части (столбец 4а) [5]. В предположительно озерной переотложенной конкреции из пункта Стражево (столбец 5) много железа, мало марганца и невелика доля кластогенного материала, что, по-видимому, указывает на образование тела на большой глубине. Соотношения Fe_2O_3/MnO в конкреции из озера Богдановское (столбцы 6, 6а) отражают степень разобщения элементов в пределах одного тела. Канадские (столбцы 7, 8) и английские (столбцы 9–11) конкреции характеризуются высокими концентрациями марганца. *Фосфор* в озерных диагенетических оксидах иногда содержится в большем количестве, чем марганец (столбцы 1а, 4а). Накопления *серы* в конкрециях и ризокрециях не происходит. Од-



нако в илах озер Лесковичи и Полозно ее концентрации несколько повышены. В объектах из



Беларуси содержания *бария* обычно несколько выше кларка, но десятикратное превышение (1 000 мг/кг) наблюдается только в оксидах из карбонатной среды (столбец 1), где есть близкий источник бария из карбонатов. Возможность сильного накопления бария иллюстрируется данными по английским и шведским оксидам (столбцы 10–12), а *кобальта* и *никеля* – данными по конкреции из Стражево (столбец 5) и по канадским, английским и шведским конкрециям (столбцы 7, 8, 12).

Материалы по зарубежным объектам свидетельствуют о возможности накопления *свинца* и *ванадия*. Содержания *меди* нигде существенно не превышают кларковые, а *стронций* обнаруживается не везде. *Цинк* является характерным элементом диагенетических оксидов. Его содержание варьирует от 5,5 до 300 кларков.

Выводы

1. В различных аутигенных скоплениях в зависимости от доминирующего в них минерала или парагенеза минералов (кальцит, оксиды железа и марганца), наличия второстепенной примеси (сульфиды, фосфаты железа), принадлежности к продуктам определенного геохимического барьера (щелочного, дегазационного, испарительного, окислительно-восстановительного и др.) ряд химических макро- и микроэлементов накапливается в количествах, значительно (иногда в десятки раз) превышающих кларковые для четвертичных отложений.

2. Типичная ассоциация микроэлементов мономинеральных кальцитовых скоплений представлена стронцием и барием (содержания выше кларковых), а также медью и никелем (содержания несколько ниже кларковых). Аномально высокими концентрациями стронция и бария (десятки кларков) отличаются эфемерные сталактиты на бетонных сооружениях – продукты чрезвычайно сильного щелочного барьера. Присутствие некоторых элементов, не характерных для кальцита (свинца, цинка, хрома и др.), в его составе может служить индикатором аномалий (в т.ч. техногенных) минералообразовательного раствора. Примесь диагенетического вивианита к озерному кальциту приводит к заметному обогащению карбонатного осадка фосфором, цинком, барием, никелем, медью. Рассеянная сульфидная минерализация прослеживается по повышенной доле серы (до 2%) и железа.

3. В генетически различных скоплениях оксидов железа и марганца концентрации ряда элементов значительно варьируют. Обилие марганца по сравнению с железом в рыхлых педогенных конкрециях связано с относительно невысокой степенью гидроморфизма почв. Малое соотношение Fe_2O_3/MnO характерно для озерных конкреций, локализованных в относительно мелководных частях водоемов. Марганец может активно аккумулироваться в подпочвенной части терригенных отложений в преимущественно гетитовых образованиях, формирующихся на щелочном барьере, а также преобладать над железом в оксидах сцементированных горизонтов. Фосфор депонируется в аллювиально-болотных рудах, озерных диагенетических оксидах, в меньшей степени в гетитовых продуктах, образовавшихся под почвой на щелочном барьере. Наиболее богатые фосфором оксиды, как правило, содержат малую долю марганца. Среди скоплений оксидов железа и марганца главными аккумуляторами бария (десятки кларков) выступают рыхлые почвенные конкреции и аллювиально-болотные руды. Повышенные концентрации бария присущи телам, обогащенным марганцем. В железо-марганцевых оксидах, различных по генезису и особенностям локализации в четвертичном покрове, активно накапливается цинк (десятки и более ста кларков). В отдельных образцах ско-



плений оксидов отмечены концентрации кобальта, меди, никеля, редко хрома, на порядок превышающие кларки, а также содержания свинца и ванадия, достигающие нескольких кларковых величин. При этом кобальт аккумулируется совместно с марганцем и разобщается с хромом. Названные аномалии, по-видимому, обусловлены микроэлементной специализацией минералообразовательных растворов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лукашев, К.И. Геохимические особенности моренного литогенеза / К.И. Лукашев, С.Д. Астапова. – Минск : Наука и техника, 1971. – 196 с.
2. Кузнецов, В.А. Геохимия аллювиального литогенеза / В.А. Кузнецов. – Минск : Наука и техника, 1973. – 280 с.
3. Матвеев, А.В. Ледниковая формация антропогена Белоруссии / А.В. Матвеев. – Минск : Наука и техника, 1976. – 160 с.
4. Петухова, Н.Н. Геохимия почв Белорусской ССР / Н.Н. Петухова. – Минск : Наука и техника, 1987. – 231 с.
5. Жуховицкая, А.Л. Геохимия озер Белоруссии / А.Л. Жуховицкая, В.А. Генералова. – Минск : Наука і тэхніка, 1991. – 203 с.
6. Бордон, В.Е. Кларки породообразующих элементов в четвертичных отложениях Беларуси / В.Е. Бордон [и др.] // ДНАН Беларуси. – 2003. – Т. 47. – № 1. – С. 104–106.
7. Бордон, В.Е. Кларки микроэлементов в четвертичных отложениях Беларуси / В.Е. Бордон [и др.] // ДНАН Беларуси. – 2002. – Т. 46. – № 6. – С. 80–82.
8. Махнач, Н.А. Аутигенные карбонатные минералы в четвертичных отложениях Беларуси / Н.А. Махнач. – Минск: Белорус. наука, 2007. – 215 с.
9. Ho, D.W.S. Carbonation of concrete and its prediction / D.W.S. Ho, R.K. Lewis // Cem. Concr. Res. – 1987. – V. 17. – P. 489–504.
10. Силаев, В.И. Современные карбонатные минерализации на испарительных и седиментационно-диагенетических изотопно-геохимических барьерах / В.И. Силаев [и др.] – Сыктывкар : Геопринт, 2008. – 68 с.
11. Taylor, K.G. The role of grain dissolution and diagenetic mineral precipitation in the cycling of metals and phosphorus: A study of a contaminated urban freshwater sediment / K.G. Taylor, S. Boulton // Applied Geochemistry. – 2007. – V. 22. – № 7. – P. 1344–1358.
12. Ковалев, В.А. Болотные минералого-геохимические системы / В.А. Ковалев. – Минск : Наука и техника, 1985. – 327 с.
13. Stiles, C.A. Pedogenic iron-manganese nodules in Vertisols: a new proxy for paleoprecipitation? / C.A. Stiles, C.I. Mora, S.G. Driese // Geology. – 2001. – V. 23. – № 10. – P. 943–946.
14. Latrille, Ch. Physical speciation of trace metals in Fe-Mn concretions from a rendzic lithosol developed on Sinemurian limestones (France) / Ch. Latrille [et al.] // Geoderma. – 2007. – V. 100. – P. 127–146.
15. Тимофеева, Я.О. Железо-марганцевые конкреции как накопители тяжелых металлов в некоторых почвах Приморья / Я.О. Тимофеева, В.И. Голов // Почвоведение. – 2007. – № 12. – С. 1463–1471.
16. Ljunggren, P. Geochemistry and radioactivity of some Mn and Fe bog ores / P. Ljunggren // Geol. Foren. Stockholm. Forh. – 1955. – V. 77. – P. 33–44.
17. Manheim, F.T. Manganese-iron accumulations in the shallow marine environment / F.T. Manheim // Mar. Geocem. Proc. Symp. – 1965. – P. 217–276.



18. Kaczorek, D. A comparative micromorphological and chemical study of «Rasensenstein» (bog iron ore) and «Ortstein» / D. Kaczorek [et al.] // *Geoderma*. – 2004. – V. 121. – P. 83–94.

19. Breuning-Madsen, H. Comparison of the composition of iron pans in Danish burial mounds with bog iron and spodic material / H. Breuning-Madsen, J. Ronsbo, M.K. Holst // *Catena*. – 2000. – V. 39. – P. 1–9.

20. Водяницкий, Ю.Н. Состав Fe-Mn ортштейнов по результатам синхротронного рентгеновского анализа / Ю.Н. Водяницкий // *Почвоведение*. – 2006. – № 2. – С. 168–178.

21. Manceau, A. Natural speciation of Ni, Zn, Ba, and As in ferromanganese coatings on quartz using X-ray fluorescence, absorption, and diffraction / A. Manceau, M. Lanson, N. Geoffroy // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2007. – V. 71. – P. 95–128.

22. Gorham, E. The influence of oxidizing and reducing conditions upon the distribution of some elements in lake sediments / E. Gorham, D. Swaine // *Limnol., Oceanogr.* – 1965. – V. 10. – № 2. – P. 268–279.

23. Harris, R.C. Chemistry and origin of freshwater ferromanganese concretions / R.C. Harris, A.G. Troup // *Limnol., Oceanogr.* – 1970. – V. 15. – № 5. – P. 702–712.

N.A. Makhnach. Accumulation of Chemical Macro- and Trace Elements in Pleistocene and Holocene Authigenic Mineral Bodies

It is argued, that the contents of some chemical elements in authigenic mineral bodies may significantly exceed clarke values for quaternary deposits as a whole. Typical association of microelements in monomineral calcitic lake, spring, pedogenic, technogenic accumulations is represented by strontium, barium, copper and nickel. Admixture of diagenetic vivianite to lacustrine calcite causes enrichment of carbonate deposits in phosphorus, zinc, barium, nickel and copper. Disperse sulfide mineralisation in calcareous sediments can be traced by an increased portion of sulfur (up to 2%) and iron. Large amounts of manganese, phosphorus, barium, zinc, copper, cobalt, nickel, chromium, lead and vanadium can be sequestered in genetically different accumulations of Fe-Mn oxides (loose pedogenic nodules and hard ortsteins, alluvial-bog ore, cemented horizons in subsoil parts of terrigenous deposits, lake diagenetic concretions and crusts). Mineralogically similar authigenic bodies may be the products of different geochemical barriers. This leads to the differences in tendencies and scale of chemical elements accumulation in authigenic phases.

Рукапіс паступіў у рэдкалегію 21.09.10