

УДК 549.01

ГРАНУЛИРОВАННЫЙ ВИВИАНИТ В ПРОЛИВЕ КЕМБРИДЖ, ЗЕМЛЯ ФРАНЦА ИОСИФА (БАРЕНЦЕВО МОРЕ)

© 2023 г. И. О. Мурдмаа^{a, *}, Е. А. Овсепян^{a, **},
Е. В. Иванова^{a, ***}, К. С. Якимова^{a, ****}

^aИнститут океанологии им. П.П. Ширшова РАН,
Нахимовский просп., 36, Москва, 117997 Россия

*e-mail: murdmaa@mail.ru

**e-mail: eovsepyan@ocean.ru

***e-mail: e_v_ivanova@ocean.ru

****e-mail: yakikarina@gmail.com

Поступила в редакцию 29.12.2022 г.

После доработки 29.01.2023 г.

Принята к публикации 06.03.2023 г.

Впервые для северной части Баренцева моря описаны находки вивианита в колонке донных осадков, поднятой в проливе Кембридж в западной части Земли Франца Иосифа. Вивианит представлен однотипными шарообразными зёрнами в большинстве диаметром 200–400 мкм и их редкими сростками. Распространение зёрен вивианита в колонке характеризуется тремя максимумами величиной до 2.7 зёрен в грамме сухого осадка, в пределах последних 4.1 тыс. лет. Линейная и плоская формы сростков зёрен указывают на образование вивианита на границе вода-осадок. Это происходит в восстановительных условиях при дефиците сульфидной серы относительно двухвалентного железа в придонной воде. Структура зёрен вивианита варьирует от крипнокристаллической пористой к полнокристаллической плотной и отражает этапы кристаллизации вивианита, вероятно, после коагуляции железисто-фосфатного коллоида с участием бактерий. Признаки микроконкреций вивианита, отмеченные некоторыми авторами, не обнаружены.

Ключевые слова: восстановительная среда, коллоид, этапы кристаллизации, бактерии, органическое вещество, перерыв.

DOI: 10.31857/S0024497X23700167, **EDN:** TKXWTP

В настоящей статье рассмотрены предварительные результаты изучения распространения и основных свойств зёрен аутигенного вивианита в колонке донных осадков АМК-5454 (80°35.596 с.ш., 47°42.135 в.д., глубина 639 м), поднятой в 67-м рейсе НИС “Академик Мстислав Келдыш”. Колонка отобрана в глубоководной тектонической впадине пролива Кембридж, между островами Георга и Александры в западной части Земли Франца Иосифа, на севере Баренцева моря [Политова и др., 2018; Ivanova et al., 2020] (рис. 1). Колонка вскрыла 366 см мягких оливково-серых терригенных осадков (рис. 2). Согласно радиоуглеродным датировкам [Ivanova et al., 2020], возраст осадков голоценовый (в основании 9 тыс. лет). При изучении фораминиферовой микрофауны в песчаной фракции (0.1–1 мм) в верхней части колонки были обнаружены черные с синеватым оттенком зёрна, в большинстве шаровидные, которые оказались вивианитом.

Диагностика вивианита произведена в ИО РАН на сканирующем электронном микроскопе TESCAN VEGA 3 LMU с приставкой Oxford Instruments. Перед анализом зёрна были напылены золотом толщиной 10 мкм при ускоряющем напряжении 10 кВ. Химический состав зёрен, нормированный на 100%, представлен в табл. 1. Результаты измерения достаточно близко соответствуют стандартной формуле вивианита $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ (например, [Кривовичев, 2021]). Кроме того, обнаружены значительные содержания магния и марганца, значит, в колонке АМК-5454 найден не только марганцевый, но и марганцево-магнезиальный вивианит в отличие от Ботнического залива, где был обнаружен марганцевый вивианит [Egger et al., 2015].

По-видимому, первая серьезная публикация о находке аутигенного вивианита в Арктических морях принадлежит Е. Талденковой с соавторами [Taldenkova et al., 2010], которые обнаружили зёрна этого минерала в осадках интервала ранней

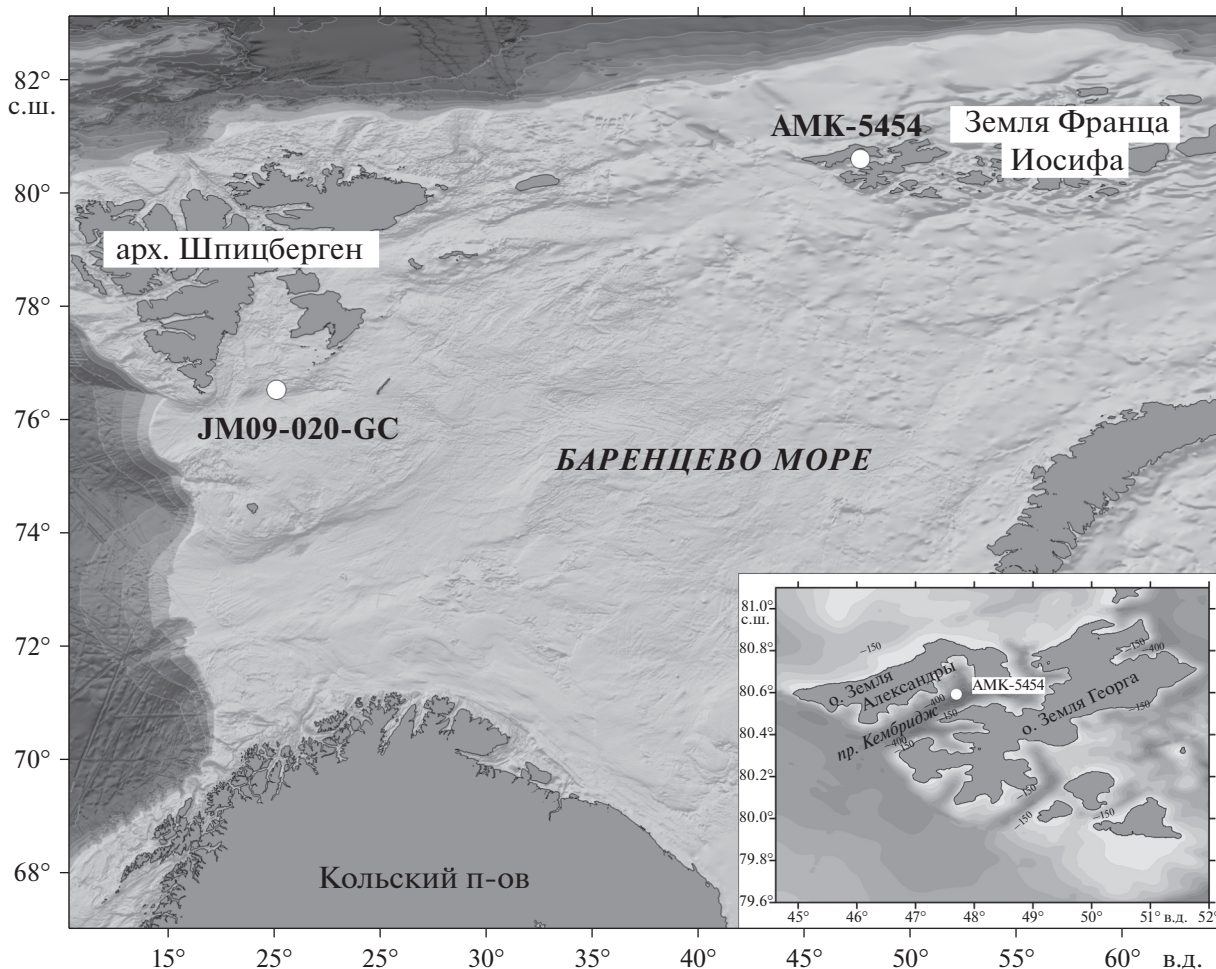


Рис. 1. Схема Баренцева моря и положение станций АМК-5454 в проливе Кембридж и JM09-020-ГС в западной части бассейна [Łącka et al., 2020].

дегляциации на континентальном склоне моря Лаптевых. В Баренцевом море, в трогe Сторфьордренна к югу от архипелага Шпицберген, вивианит был найден в осадках начала позднего дриаса группой польских исследователей [Łącka et al., 2020]. Обе группы авторов сосредоточили свое внимание на палеоокеанологических аспектах возникновения бескислородной придонной вод-

ной среды как условия образования вивианита. В данной заметке рассмотрена первая находка обильного зернистого вивианита в проливе Кембридж Баренцева моря. Авторы вслед за многими исследователями, работавшими в других районах (например, [Taldenkova et al., 2010; Dijkstra et al., 2018; Łącka et al., 2020]), признают необходимым условием образования аутигенного вивианита

Таблица 1. Химический состав вивианита, нормированный на 100%

Весовой %	O	Na	Mg	Al	Si	P	K	Ca	Ti	Mn	Fe
Спектр 1	62.73	—	4.81	0.22	0.49	12.31	—	—	—	4.42	15.02
Спектр 2	61.99	—	5.72	0.00	0.00	13.36	—	—	—	3.95	14.98
Спектр 3	63.46	—	4.77	0.00	0.00	12.50	—	—	—	5.92	13.36
Спектр 4	57.39	—	4.96	0.71	1.83	13.37	0.23	0.31	—	3.99	17.21
Спектр 5	65.16	0.29	3.12	5.12	7.40	6.69	0.99	0.18	0.54	2.02	8.51
Спектр 6	60.38	—	5.22	—	—	13.79	—	—	—	6.19	14.43
Спектр 7	61.63	—	4.85	1.55	3.37	10.07	0.37	0.31	—	3.40	14.45

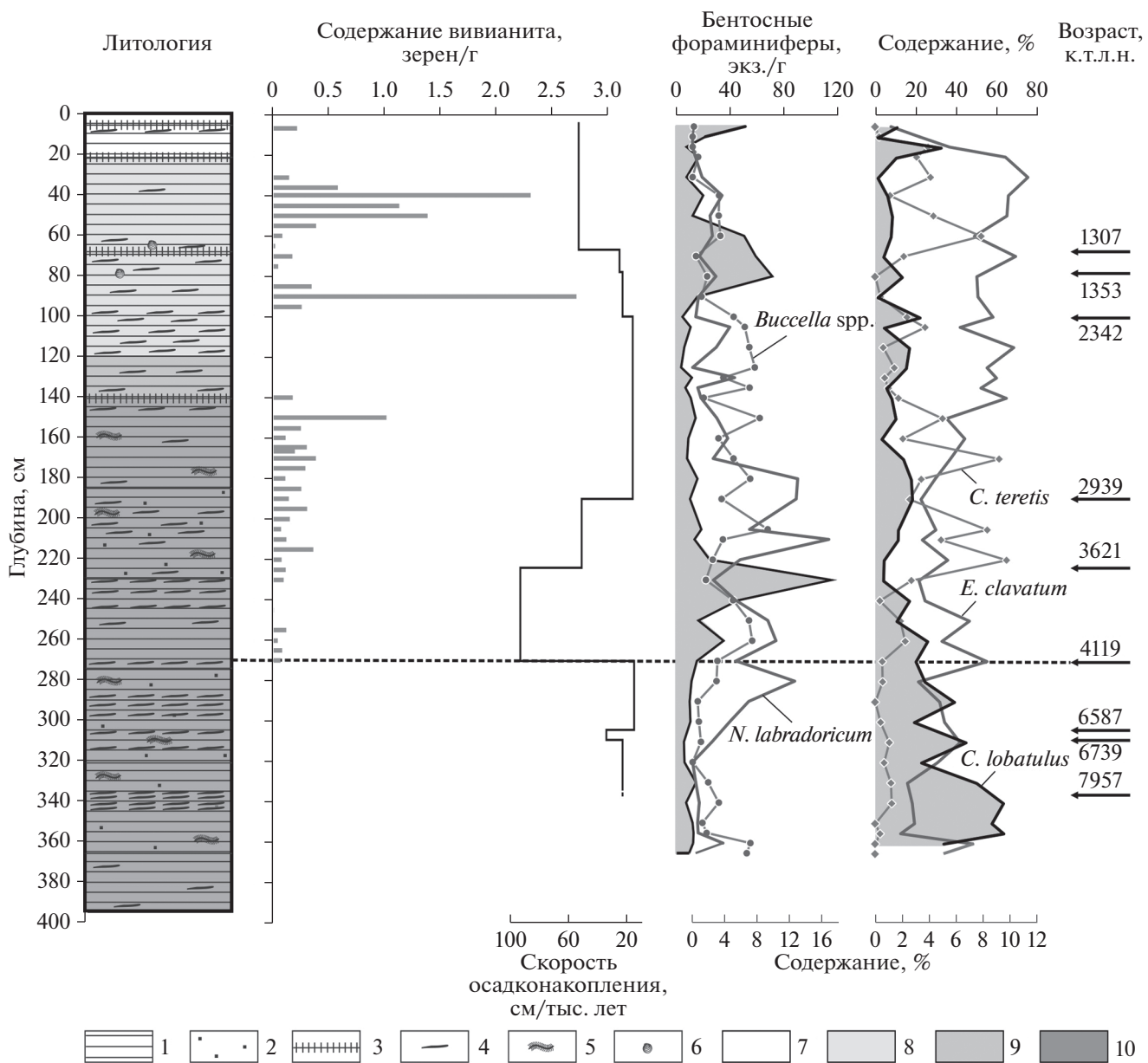


Рис. 2. Колонка АМК-5454: литология и концентрация зерен вивианита (данная работа); общая численность бентосных фораминифер, содержание индикаторных видов, радиоуглеродные датировки, пересчитанные в календарный возраст, и скорости осадконакопления между ними (по данным работы [Ivanova et al., 2020]).

1–6 – гранулометрический и вещественный состав: 1 – глинистый ил, 2 – сilt, 3 – постепенный биотурбированный переход, 4 – линзы гидротроилита, 5 – фрагменты многощетинковых червей, 6 – раковины двустворчатых моллюсков; 7–10 – цвет осадка: 7 – темно-желтовато-коричневый (10YR4/2), 8 – серовато-оливковый зеленый (5GY3/2), 9 – темно-зеленовато-серый (5GY3/1), 10 – зеленовато-серый (5GY2/1).

восстановительную реакцию придонной водной среды. Некоторые авторы подчеркивают роль бактерий в синтезе вивианита (например, [Шерышева, Мороз, 2012; Rothe, 2016]). Однако условия, приведенные в цитированных работах [Шерышева, Мороз, 2012; Rothe, 2016], относятся к пресноводным вивианитам и далеки от Баренцева моря. В данной заметке развит минералогический подход к распространению и свойствам зер-

нистого (гранулированного) вивианита в самой глубоководной впадине Баренцева моря и высказаны оригинальные гипотезы его генезиса.

Вивианит встречается в верхней части колонки АМК-5454, в интервале 270–5 см, который соответствует 4.1–0 календарных тысяч лет назад (к.т.л.н.) [Ivanova et al., 2020]. Подсчет зерен вивианита (см. рис. 2) показал, что их количество во фракции 0.1–1 мм колеблется от 0 до 2.7 зерен в одном

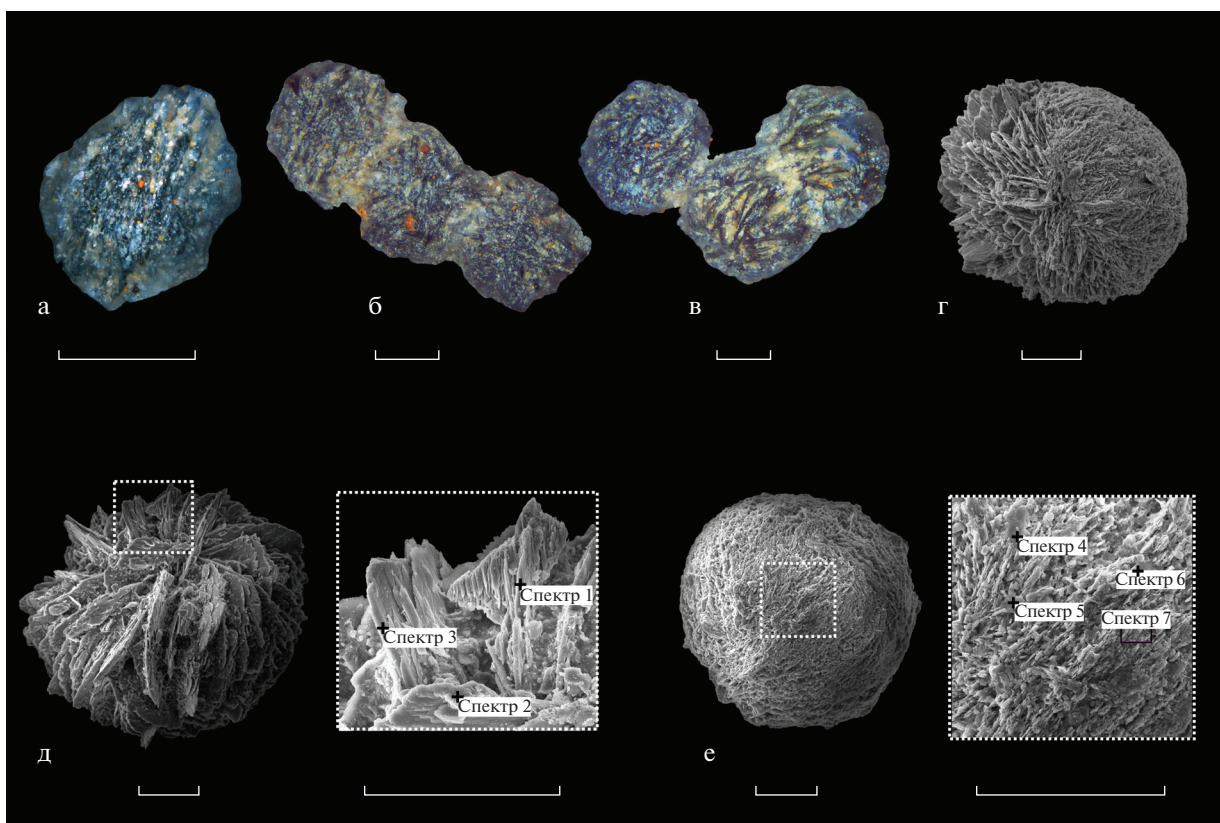


Рис. 3. Фотографии гранулированного вивианита, выполненные на световом (а–в) и сканирующем электронном (г–е) микроскопах. Размер линейки – 100 мкм, горизонт – 40–41 см.

грамме сухого осадка (#/г). Выделяются три резких пика с максимумами 2.4 #/г (40–41 см), 2.7 #/г (90–91 см) и 1.01 #/г (150–151 см) при фоновых значениях около 0.04 #/г. Нижний пик, метящий начало вивианит-содержащей части колонки, предвещает серия начальных пиков средней величины, до 0.5 #/г. Мы интерпретируем пики максимальных значений как наиболее благоприятные физико-химические условия образования зерен вивианита. Какие именно, предстоит еще выяснить. Пока важно отметить сосредоточение зерен вивианита в тонких (1 см) прослоях. На самом деле вивианитовые прослойки могут быть и значительно тоньше и отражать кратковременные перерывы осадконакопления, когда обнаженная поверхность осадка со сфероидными вивианита омывалась придонной водой с восстановительной реакцией. Образование вивианита на контакте вода–осадок, а не внутри осадка (т.е. в ходе раннего диагенеза), подтверждается линейной или плоской формой сростков толщиной в одно зерно, которые изредка встречаются во фракции >0.1 мм (рис. 3). Резко преобладающие сфероидные зерна, диаметром 350–400 мкм (см. рис. 3), этой гипотезе не противоречат. Кроме того, формирование вивианита на границе вода–осадок подтверждается и наблюдением горизонтальной

миллиметровой темной прослойки в интервале его распространения при первичном описании колонки, когда присутствие в ней вивианита было еще неизвестно. Наличие плоских сростков и тонких прослоев внутри сантиметровых интервалов, показанных на рис. 2, не означает, что рассеянный вивианит не мог образовываться также внутри верхнего слоя осадков в ходе раннего диагенеза, как описано в большинстве опубликованных работ (например, [Taldenkova et al., 2010; Rothe 2016; Łacka et al., 2020]).

Структура зерен вивианита, по нашей интерпретации, отличается по степени кристалличности (см. рис. 3). Наряду с полнокристаллической, сложенной плотно упакованными пакетами крупных пластинчатых кристаллов (см. рис. 3д), выделяются переходный тип (см. рис. 3г) мелкокристаллических, пористых, по-видимому, не полностью раскристаллизованных сфероидных зерен. Третий тип представлен губчатыми, сильнопористыми, по облику коллоидными, сфероидными зернами (см. рис. 3е). При большом увеличении угадывается неупорядоченная крип-токристаллическая структура. Если наша гипотеза о начальной коллоидальности верна, то можно реконструировать эволюцию вивианита после коагуляции коллоида как кристаллизацию колло-

идного вещества железисто-фосфатного состава, возможно содержащего органическое вещество. Это согласуется с предположением о роли бактериальных процессов в формировании зернистого вивианита [Шерышева, Моров, 2012].

Определение содержания органического углерода в растертых зернах вивианита показало довольно значительную величину 0.85%. Это доказывает присутствие даже в высушенных кристаллических зернах остаточного органического вещества, возможно сохранившегося от бактериальной деятельности в бывшем коллоиде. Подобные характеристики, во всяком случае, не согласуются с общепринятым механизмом образования микроконкреций (например, [Rothe, 2016; Łaska et al., 2020]).

Авторы предполагают, что гранулированный вивианит в колонке АМК-5454 образовался из органоминерального коллоидного раствора составляющих его элементов (двухвалентного железа и фосфорнокислого радикала) при участии бактерий. Необходимым условием при этом является низкое содержание сульфидной серы [Rothe, 2016], препятствующее образованию гидротроилита. Выпадение вивианита происходило, вероятно, в виде шарообразных выделений на контакте вода–осадок, омываемом придонной водой с восстановительной реакцией. В этом смысле наша интерпретация не противоречит результатам более полных исследований в других районах [Dijkstra et al., 2018], в том числе в западной части Баренцева моря, во впадине к югу от Шпицбергена [Łaska et al., 2020]. Однако, восстановительная реакция среды генерации вивианита (иловой и придонной воды) не означает полной аноксии (например, [Rothe, 2016]). Присутствие некоторого, пусть даже ограниченного, количества кислорода доказывается не только входением его в формулу вивианита, но также богатой фауной бентосных фораминифер (БФ) в интервалах, содержащих вивианит осадков колонки АМК-5454 и данными о живых БФ в восстановленных (сероцветных) осадках Баренцева моря [Ivanova et al., 2008]. Другое отличие нашей интерпретации заключается в том, что мы нашли некоторые признаки образования гранулированного вивианита на поверхности осадков. Это и близкая к шарообразной форма основной массы зерен, указывающая на их перекатывание в подвижной воде еще на стадии золя, и присутствие плоских сростков сферических зерен. Новым в нашей работе также является предположение о двух стадиях образования зерен вивианита — тел золя и их раскристаллизации с потерей воды и органического вещества, продолжающейся в толще осадков. Это предположение прямо не высказано ни в одной из известных нам публикаций.

Между более расплывчатым нижним и очень резким средним пиками наблюдается слой с практически нулевым содержанием вивианита, по визуальным наблюдениям обогащенный черными выделениями гидротроилита (139–96 см). Он отражает подчеркнутую М. Роте [Rothe, 2016] закономерную противоположность изменения содержания вивианита и гидротроилита. Авторы данной работы согласны с мнением М. Роте, что она связана с соотношением сульфидной серы и двухвалентного железа в иловой (придонной) воде. Избыток железа по отношению к сере препятствует выпадению гидротроилита и способствует соединению железа с фосфат-ионом, освобожденным при бактериальном распаде лабильного органического вещества, т.е. образованию вивианита.

Для нижней границы интервала появления вивианита (270 см, 4.1 к.т.л.н.), характерно изменение в соотношении видов БФ, а именно снижение содержания эпифауны и увеличение содержания инфауны. Это указывает как на снижение содержания кислорода в придонных и поровых водах и/или ослабление гидродинамической активности, что хорошо согласуется с накоплением вивианита в этом интервале. Кроме того, увеличивается содержание оппортунистического вида *Elphidium clavatum* и вида-индикатора атлантических вод *Cassidulina teretis*, что свидетельствует об увеличении контрастности поверхностных и придонных условий. В то время как поверхностные условия становятся более суровыми, в придонный слой поступает трансформированная (охлажденная) атлантическая вода [Ivanova et al., 2020], по-видимому, обедненная кислородом. В интервале 300–60 см (~6.2–1.2 к.т.л.н.) отмечается максимальная численность БФ и повышенные содержания видов — индикаторов высокой биопродуктивности в Арктике: *Buccella* spp. и *Nonion labradoricum* (см. рис. 2). Как правило, повышение биопродуктивности арктических вод сопровождается понижением содержания кислорода у дна за счет усиленного поступления органического вещества на дно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в проливе Кембридж, на максимальной глубине Баренцева моря 639 м, в колонке АМК-5454 обнаружено три узких максимума распространения однотипных зерен вивианита, преимущественно шарообразной формы, диаметром 350–400 мкм. Изредка встречаются линейные и плоские сростки зерен, по нашей гипотезе свидетельствующие об образовании вивианита на контакте вода–осадок в условиях восстановительной среды придонных вод, при дефиците сульфидной серы, препятствующем связыванию избыточного двухвалентного железа гидротроилитом.

Структура зерен позволяет проследить развитие вивианита от криптористаллической пористой к полнокристаллической плотной. Этой последовательности кристаллизации, вероятно, предшествовала стадия железисто-фосфатного коллоида (золя), в образовании которого участвовали бактерии. Об их присутствии, в частности, свидетельствует остаточное органическое вещество в зернах вивианита (0.85% C_{орг}). Признаки микроконкреций вивианита, отмеченные некоторыми авторами, не обнаружены.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят Н.В. Политову, Н.В. Козину, Е.А. Новичкову, А. Насырова и других участников экспедиции АМК-67, а также команду НИС “Академик Мстислав Келдыш” за помощь в отборе материала на борту судна и А.Г. Боева – за помощь в определении вивианита под электронным микроскопом.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках Госзадания ИО РАН (проект № FMWE-2021-0006).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Кривовичев В.Г. Минеральные виды. СПб.: Изд-во СПб. унив-та, 2021. 600 с.

Политова Н.В., Новигатский А.Н., Козина Н.В., Терпугова С.А. Мультидисциплинарные исследования в Баренцевом море в 67-м рейсе научно-исследовательского судна “Академик Мстислав Келдыш” // *Океанология*. 2018. Т. 58. № 3. С. 534–536.

Шерышева Н.Г., Мороз В.П. Динамика образования вивианита в накопительных культурах метанотрофных и водородоокисляющих бактерий в процессе анаэробного Fe(III) восстановления // Самарская Лука: проблемы региональной и глобальной экологии. 2012. Т. 21. № 3. С. 16–24.

Dijkstra N., Hagens M., Egger M.J., Slomp C.P. Post-depositional formation of vivianite-type minerals alters sediment phosphorus records // *Biogeosciences*. 2018. V. 15. № 3. P. 861–883.

Egger M., Jilbert T., Behrends T., Rivard C., Slomp C.P. Vivianite is a major sink for phosphorus in methanogenic coastal surface sediments // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2015. V. 169. P. 217–235.

Ivanova E.V., Ovsepyan E.A., Risebrobakken B., Vetrov A.A. Downcore distribution of living calcareous foraminifera and stable isotopes in the Western Barents Sea // *J. of Foraminiferal Research*. 2008. V. 38. № 4. P. 337–356.

Ivanova E.V., Novichkova E.A., Kozhanova D.A. Foraminiferal and dyncyst associations as indicators of the Holocene environmental changes at the Cambridge Strait // *IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science*. 2020. V. 438. 012011.

Łączka M., Michalska D., Pawłowska J., Szymańska N., Szczuciński W., Forwick M., Zajączkowski M. Mutliproxy paleoceanographic study from the western Barents Sea reveals dramatic Younger Dryas onset followed by oscillatory warming trend // *Scientific Reports*. 2020. V. 10. 15667.

Rothe M. Exploring vivianite in freshwater sediments – from the detection of mineral grains towards the understanding of their occurrence // *PhD Thesis*. 2016. 151 p.

Taldenkova E., Bauch H.A., Gottschalk J., Nikolaev S., Ros-tovtseva Yu., Pogodina I., Ovsepyan Ya., Kandiano E. History of ice-rafting and water mass evolution at the northern Siberian continental margin (Laptev Sea) during Late Glacial and Holocene times // *Quaternary Science Reviews*. 2010. V. 29. P. 3919–3935.

Granulated Vivianite in the Cambridge Strait, Franz Josef Land (Barents Sea)

I. O. Murdmaa^{1, *}, E. A. Ovsepyan^{1, **}, E. V. Ivanova^{1, ***}, K. S. Iakimova^{1, ****}

¹*Shirshov Institute of Oceanology RAS, Nakhimovsky prosp., 36, Moscow, 117997 Russia*

**e-mail: murdmaa@mail.ru*

***e-mail: eovsepyan@ocean.ru*

****e-mail: e_v_ivanova@ocean.ru*

*****e-mail: yakikarina@gmail.com*

Finding of vivianite is first described in a sediment core raised from the Cambridge Strait, western Franz Josef Land. The vivianite is represented by similar spherules mainly of 200–400 micrometers in diameter and by their rare aggregates. Distribution of the vivianite grains in the core is characterized by three maximal values (up to 2.7 grains per gram of dry bulk sediment), within the time interval of the last 4.1 kyr. Linear and flat shape of the aggregates indicates generation of vivianite at the sediment/water interface. It takes place in the reducing condition and sulfide sulfur deficit in the bottom water relative to bivalent iron. Structure of the vivianite grains varies from the cryptocrystalline porous to the fully crystalline dense one reflecting stages of the vivianite crystallization, likely after coagulation of the ferrous phosphate colloid formed due to the bacterial activity. Signs of vivianite microconcretions mentioned by some authors are not observed.

Keywords: reduced environment, colloid, crystallization stages, bacteria, organic matter, hiatus.