

Автогенен пирит от пясъчливите седименти на Българския черноморски шелф

В. Цветкова-Голева

Геологически институт, 1113 София

V. Tzvetkova-Goleva — *Autogenic pyrite from sandy sediments of the Bulgarian Black Sea shelf*. The occurrence of ore aggregates is a typical feature of the heavy mineral spectrum in the sands of the Southbulgarian shelf. Such aggregates are found in variable amounts in the fractions below 0.25 mm along the whole studied profile from the Dzhemetian to the Neoeuxinian. The most deep finds occur in the interval 3.76—3.80 m while the maximum amounts were recorded in Bugazian-Vitjazian sediments in the area of Mičurin and Varvara where the ore aggregates form 94% of the heavy fraction.

The form is extremely variable: from infilling substance in foraminiferal septas and overgrowth of detritus and lithoclasts — to spherical or tubular aggregates, dendrites, crusts and framboids.

According to mineral composition the aggregates are crystal pyrites with high content of manganese, zinc, titanium, zirconium etc. The Black Sea pyrites show a specific distribution of trace elements which may be used to interpret the conditions of mineral crystallizations in the shelf deposits.

Въведение

Обработката на богатия фактически материал, събран при изпълнението на Комплексната и Координационната програма за изследването на Българския черноморски шелф с оглед на неговите минерални ресурси, доведе до значително обогатяване на нашите знания за видовия състав, спектъра и разпределението на тежките минерали в пясъците на шелфа и крайбрежната зона. Получените данни позволяват да се проследят особеностите на натрупването на тежките минерали и главните действащи фактори, определящи развитието на тези процеси. Това са преди всичко геоложкият строеж на прилежащата суша и релефът на подводния склон, интензивните свлачищни явления в крайбрежната зона, хидродинамичната обстановка, вълновата дейност, гранулометричният състав и минералната диференциация.

При минералогичното райониране на морските седименти от областта между Несебър и Бургас (Цветкова-Голева, Симеонова, 1980) и при извеждането на теригенно-минералните асоциации в пясъците на Южнобългарския шелф (Цветкова-Голева, 1981) бе използвано разпределението на ведущите и на характеристичните тежки минерали в съответните седименти. В пясъчливите седименти от южните сектори на шелфа главно край Странджанския бряг бяха наблюдавани рудни агрегати като една от съставките на спектъра на тежките минерали от тази област. Това са различни по форма немагнитни рудни образувания.

Те се установяват в променливи количества в изследваните проби от пясъците южно от н. Емине и по правило количествата им нарастват в южна посока край Странджанския участък, където се откриват и най-високите им съдържания. По тези места максималните количества достигат до 95% от обема на тежката фракция. В стан-

Таблица 1

Съдържание на пиритни образувания в пясъците на Българския черноморски шelf, фракция 0,125—0,003 mm

Местоположение	Проба	Интервал, m	Възраст	Дълбочина воден стълб, m	% от обема на тежката фракция	
1	2	3	4	5	6	
И от Равда	XVIII-14e	1,42—2,15		32	2	
	XVIII-14k	3,95—4,18		32	1	
Ахелой, погребана долина	XIXA-12'f	0,85—1,00	дж	10	1	
	XIXA-13a	0,00—0,20	дж	13	2	
	XIXA-13f	0,55—0,57	дж	13	7	
	XIXA-14b	0,25—0,50	дж	16	3	
	XIXA-14d	0,67—0,96		16	3	
	XIXA-14q	1,20—1,40		16	3	
	XIXA-14h	1,40—1,50		16	2	
	XIXA-14i	1,50—1,60		16	3	
	XIXA-14m	1,60—1,70		16	2	
	XIXA-15d	0,35—0,50		17	6	
	XIXA-17f	1,00—1,20	дж	20	22	
	XIXA-19m	2,00—2,13		22	4	
	Черноморец	XXI-6a	дъночерпател	дж	22	4
	Харманите	XX-14i	4,00—4,20	дж	37	18
	Нос Христос	XXVII-7a	0,00—0,20	дж	10	12
	XXVIIA-14'c	0,35—0,70	дж	41	5	
	XXVIIA-14'q	2,50—2,70	кл	41	5	
Нос Агалина	XXVIII-10Id	2,50—2,70	кл	35	1	
Нос Хумата	XXIXA-13AB	0,10—0,20	дж	17	2	
	XXIXA-15'q	2,70—2,90	не	43	4	
Маслен нос	XXXIII-23a	0,00—0,20	дж	88	4	
	XXXIII-23i	2,60—2,80	кл	88	62	
	XXXIII-23q	4,80—5,00	бв	88	9	
	XXXIII-27b	0,00—0,20	дж	106	20	
	XXXIII-27h	2,15—2,25	не	106	29	
	XXXIII-27k	2,45—2,60	не	106	28	
	XXXIII-27l	2,60—2,70	не	106	45	
	XXXIII-27q	3,40—3,60	не	106	25	
	XXXIII-27r	3,76—3,80	не	106	22	
	XXXI-7f	2,35—2,50	кл	35	2	
Приморско	XXXI-11c	2,00—2,30	кл	41	9	
	XXXI-14f	0,80—1,00	бв	41	11	
Нос Плаката	XXXIII A-7q	2,60—2,80	не	30	1	
Нос Кюприя	XXXIV-8Ad	0,40—0,50	бв	34	2	
Атлман	XXXI-7b	0,60—0,83	кл	35	1	
	XXXIV-12e	2,30—2,40	кл	48	70	
	XXXIV-12l	4,30—4,33	бв	48	8	
И от Лозенец	XXXI-10Ad	0,75—0,90	бв	52	46	
И от Мичурин	XXXI-10Af	1,30—1,40	не	52	41	
	XXXVII-11a	0,00—0,20	дж	23	8	
	XXXVII-11'a	дъночерпател	дж	23	8	
	XXXVII-16a	0,00—0,13	дж	64	57	
	XXXVII-16e	1,60—1,70	бв	64	85	
	XXXVII-16f	1,75—1,85	бв	64	86	
	XXXVII-16g	2,00—2,10	не	64	62	
	XXXVII-16h	2,50—2,60	не	64	68	
	XXXVII-16i	3,00—3,20	не	64	70	
	XXXVII-16k	3,50—3,60	не	64	68	
	ЮИ от Варвара	XXXVII-16l	4,00—4,10	не	64	61
		XL-9f	1,05—1,10	бв-кл	52	91
		XL-9f	1,20—1,30	бв	52	95
	XL-10d	0,70—0,80	бв	67	16	

Таблица 1 (продължение)

1	2	3	4	5	6
И от Ахтопол	XLI-11c	0,30—0,42	бв	70	42
	XLI-11d	0,50—0,80	не	70	6
	XLI-11e	0,50—0,73	не	70	2
	XLI-11f	0,80—0,90	не	70	2
И от Силистар	XLIII-11q	0,90—1,00	не	70	2
	XXXIX-11d	2,80—3,00	бв-кл	70	92
СИ от Резово	XXXIX-11f	3,10—4,00	не	70	2
	XXXIXA-9c	0,80—1,00	не	53	1
	XXXIXA-9d	2,00—2,25	не	53	17

Възраст: дж — джеметин, бв — бугаз-витяз, кл — каламит, не — новоевксин.

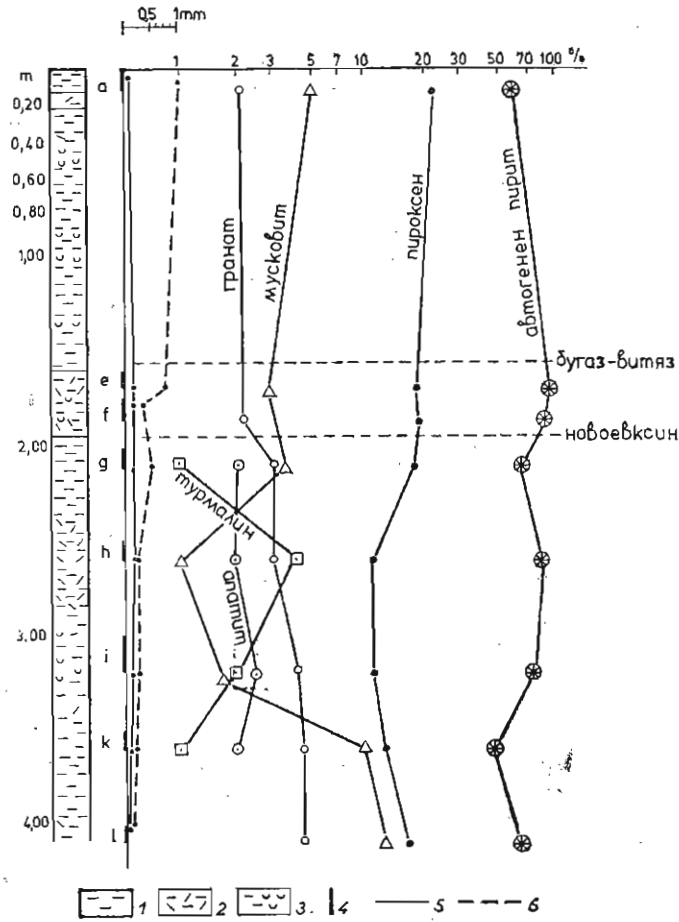
ция (XL-9 f — ЮИ от Варвара, табл. 1). Пробите, взети от най-голяма дълбочина, произхождат от района на изток от Маслен нос — станция XXXIII-27г, при дълбочина на воден стълб 106 m и опробван интервал от 3,76 до 3,80 m под повърхността на утайката. Останалите находки рядко надвишават дълбочини, по-големи от 0,50 m. Най-дълбокият опробван интервал от сондажна колона е от станция XXXIII-23 q — от 4,80 до 5,00 m от траверса на Маслен нос при воден стълб 88 m. От таблицата се вижда също, че все още няма достатъчно сигурни данни за привързване на рудните агрегати към определени интервали в близост до повърхността или в дълбочина, както това се описва от някои изследователи (Ш н ю к о в и др., 1979) за Кримското крайбрежие.

Рудните агрегати се отличават с голямо богатство на форми. Изхождайки от предварителни морфоложки критерии, те могат да се поделат на следните няколко групи: 1) сферични агрегати — единични сфери, фрамбонди; 2) удължени агрегати — нишковидни, змиевидни, пръчковидни и тръбообразни; 3) неправилни по форма — скелетовидни, облепи, кори по детритус и литокласти; 4) запълващо вещество в септи на фораминифери и млади индивиди от гастроподи; 5) цимент на новообразувания от детритус и черупки.

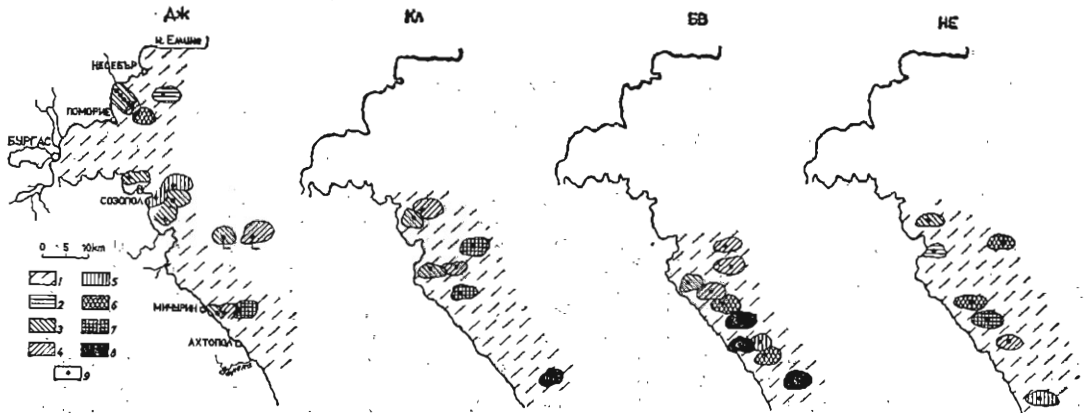
Рудните агрегати се срещат предимно в по-дребнозърнестите фракции — от 0,25 до 0,125 mm и от 0,125 до 0,063 mm.

Анализът на разпределението на рудните агрегати по данни от табл. 1 показва, че най-високи съдържания се откриват в утайките с бугаз-витязка възраст, където количествата им рязко надвишават тези на скалообразуващите минерали — XXXVII-16 f — 86%, XL-9f — 91%, XXXIX-11d — 92%. По отношение на степента на запазеност и изменение на повърхностите на рудните агрегати се наблюдава известно изменение, което в южна посока става по-значително. Докато в областта на Маслен нос те са главно сферички, свежи, блестящи, в пробите около Силистар — XXXIX-11d (бугаз-витяз) стават матови, с грапава повърхност, без блясък, с неправилна форма, а край Резово XXXIX A-9d (ноевксин) рудните агрегати се срещат главно като цимент на детритус и черупки.

Спектърът на тежките минерали, съпътстващ рудните агрегати, се отличава с пъстрота (табл. 2). Едновременно присъствуват около 20 тежки минерала: диопсид, авгит, глауконит, два вида гранат, титанит, монацит, мусковит, хлорит, апатит, циркон, андалузит, магнетит и др. На фиг. 1 е изобразено изменението на съдържанията на съпътстващите тежки минерали по протежение на колонката от станцията XXXVII-16h. На фона на данните за литологията, съдържанието на тежка фракция и размера на медианния диаметър количествата на отделните минерали (обемни %) са дадени като вариационни криви, съответстващи на интервалите на опробване.



Фиг. 1. Изменение на съдържанието на тежките минерали в утайките в станция XXXVII-16 в обемни %; дълбочина на водния стълб 64 m, дължина на ядката 4,30 m
1 — тини; 2 — алевроитови тини; 3 — тини, съдържащи детритус; 4 — опробван интервал и проба; 5 — тежка фракция в % от пробата; 6 — медианен диаметър в mm



Фиг. 2. Съдържание и разпределение на автогенния пирит по стратиграфски комплекси в %
ДЖ — джеметин; КЛ — каламит, БВ — бугаз-витаз, НЕ — новоевксин; 1 — под 1; 2 — 1-2; 3 — 2-5; 4 — 5-10; 5 — 10-25; 6 — 25-50; 7 — 50-75; 8 — над 75; 9 — опробвана станция

Таблица 2

Съдържание на тежки минерали в проби от пясъчливи седименти, в обемни %

Минерали	Станции					
	XXXVII-16e	XXXVII-16f	XXXVII-16h	XL-9e	XL-9f	XXXIX-11a
Пироксени	7	9	8	3	5	4
Черен амфибол		1				
Зелен амфибол	2	3	2	+	+	
Мусковит	3	1	2	3	+	+
Хлорит			1	+		
Червен гранат		+	2			+
Розов гранат	2	+	2	1	+	1
Глаукоцит		+	+			+
Андалузит			+			+
Турмалин						+
Циркон		+	+			
Титанит		+	2	+	+	+
Илменит					+	+
Жел. хидроокиси				2	+	
Хромит					+	+
Пирит	85	86	79	91	90	92
Халкопирит	1					
Апатит	+		2	+	+	1
Монацит			+	+		+

+ Единици зърна.

Разпределението на рудните агрегати в обемни % по комплекси е дадено на фиг. 2. Тук ясно се очертават струпванията край Странджанския бряг и преобладаващото им концентриране в утайките с бугаз-вितязка и новоевксинска възраст. Присъствието на рудните агрегати в джемтинските пясъци очевидно е свързано с преотлагане на материал от по-стари нива.

Минерален състав на рудните агрегати

Направените рентгеноструктурни изследвания доказаха присъствието на характерните пиритови линии. Марказитови линии не са открити в нито една от заснетите проби.

На табл. 3 са дадени резултатите от полуколичествени спектрални анализи на рудни агрегати от Южното Черноморие, сравнени със сходни проби от Кавказкия

Таблица 3

Съдържание на елементи-примеси в рудни агрегати в прт

Проба	Фракция	Интервал, м	Be	Hg	Cu	Ag	Zn	Cd	In	Ga	Tl
XXXVII-16	0,063	1,75—1,85	1	—	1	0,2	200	10	6	0,4	—
XXXVII-16	0,125—0,063	1,75—1,85	1—3	—	1	0,2	200	10	4	0,4	—
XXXVII-16e	0,125—0,063	1,60—1,70	0,6	—	1	0,2	200	сл	4	0,4	—
XXXIX-11	0,125—0,063	2,80—3,00	1—3	—	1	0,2	200	сл	4	0,1	—
XLI-11c	0,063	0,30—0,42	1	—	1	0,3	200	сл	4	0,4	—
I	0,25—0,10	0,00—0,10	1—3	—	3	0,2	200	10	4	сл	—
II	0,25—0,10	0,00—0,10	1	—	3	0,1	200	сл	4	сл	—
142	0,25—0,10	60—80	—	н. о.	2	1	н. о.	10	н. о.	н. о.	н. о.
142	0,10	80—100	—	н. о.	1	1	н. о.	10	н. о.	н. о.	н. о.
143	0,25—0,10	80—100	—	н. о.	1	1	н. о.	10	н. о.	н. о.	н. о.
145	0,10	70—112	—	н. о.	1	1	н. о.	10	н. о.	н. о.	н. о.

Н. о. — не се открива; сл — следи.

шелф (предоставени любезно от Института по океанология при АН СССР и по публикувани данни на Ш н ю к о в и др., 1979, за Кримското крайбрежие).

Съставът на описваните автогенни черноморски пирити има някои типични особености, които ги отличават от седиментогенните пирити (така както те са изследвани от С a m b e l & J a g k o v s k y, 1969).

Прави впечатление, че повсеместно в пробите се откриват берилий, мед, сребро, цинк, индий, манган, титан, цирконий, галий, барий, арсен. В част от пробите има кадмий, олово, селен, хром, калай и манган. Не се откриват живак, талий, бисмут, ванадий, кобалт, никел, германий, волфрам и антимон.

За отбелязване са високите съдържания на манган — от 6000 ppm до 10 000 ppm, цинк — 200 ppm, барий — до 500 ppm, арсен — до 600 ppm.

При тълкуването на първите резултати за състава на автогенните пирити в светлината на публикуваните данни за седиментогенните пирити (С a m b e l, J a g k o v s k y, 1969; Р e t r e u s, 1969; П р о х о р о в, 1970) се натъкваме на някои съществени различия. Преди всичко това е липсата на кобалт и никел и оттам невъзможността да се приложи и използва съотношението кобалт/никел и неговите изменения като критерий за условията на образуването на автогенния пирит.

Преобладаващата част от изследователите считат спектрите на елементите-примеси на автогенните пирити за монотонни. Автогенните пирити от пясъците на Българския черноморски шелф се отличават с ниски съдържания на халкофилните елементи — мед, олово, ванадий, хром, селен и др., и големи колебания в количествата на титан, цирконий, барий и арсен. Това разпределение на елементите-примеси може да се счита за тяхна характеристична особеност. Счита се, че образуването на автогенния пирит в седиментите е свързано с жизнената дейност на анаеробни бактерии, които редуцират сулфатната сяра и разлагат органичните вещества. Установено е, че псевдоморфозите на пирит по органични остатъци се реализират при висока скорост на обрастване. Отложеният моносулфид има твърде висока повърхностна активност и сорбира тежки метали, които по-късно се усвояват в решетката на пирита.

Според V a l e n t y (1963) автогенният пирит се образува при лиманни условия при ниска концентрация на сяра и съответно при ниската ѝ активност. Извършените от него определения на съдържанието на SO₂ в тините показват значителни стойности в 100 g вещество — около 450 пиритови сферолита. Според П р о х о р о в (1969) в Черно море пиритът се образува преимуществено в слоя от 10 до 15 cm под повърхността на утайката, докато в океаните тази граница лежи много по-дълбоко — на 120—200 m.

Постиженията на отделните изследователи на въпроса за механизма на образуване на автогенния пирит в утайките сочат голямо многообразие в условията на

	Se	Pb	Bi	Mo	V	Mn	Co	Ni	Cr	Ti	Zr	Sn	Ge	W	Sb	Ba	As
	2	10	—	сл	—	6000	—	—	сл	500	40	10	—	—	—	300	100
	3	сл	—	сл	—	6000	—	—	200	20	20	10	—	—	—	500	200
	1	сл	—	сл	—	8000	—	—	сл	80	8	сл	—	—	—	200	600
	2	сл	—	сл	—	6000	—	—	сл	100	200	сл	—	—	—	100	600
	—	сл	—	сл	—	10000	—	—	сл	10	6	20	—	—	—	500	300
	—	сл	—	сл	—	10000	—	—	—	10	—	сл	—	—	—	100	600
	сл	сл	—	сл	—	8000	—	—	—	20	—	сл	—	—	—	200	100
н. о.	1	н. о.	1	6	100	—	10	10	100	—	—	н. о.	н. о.	н. о.	н. о.	1	20
н. о.	1	н. о.	1	6	60	—	10	10	60	—	—	н. о.	н. о.	н. о.	н. о.	6	н. о.
н. о.	1	н. о.	1	6	10	—	10	10	60	—	—	н. о.	н. о.	н. о.	н. о.	300	н. о.
н. о.	1	н. о.	1	6	60	—	10	10	50	—	—	н. о.	н. о.	н. о.	н. о.	80	н. о.

формирането му и значителният обем данни могат да се разглеждат в следните няколко насоки:

— по отношение на обстановката в съответните басейни се установява, че съвременното образуване на пирит се реализира в басейни с различна аерация и различно съдържание на H_2S в поровите води, както този процес е проследен от Kaplan et al. (1963) в утайките край Калифорнийския бряг. Според изследванията на Sholkovitz (1978) количествата на новообразувания пирит е приблизително еднакво в редуцирани дънни седименти и в окислени такива от континенталния склон край Санта Барбара;

— по отношение на дълбочина на образуване в утайката, Hudson (1982) доказва, че фрамбоидите се образуват в горните няколко сантиметра на утайката по време на ранната диагенеза;

— локализацията на новообразувания пирит се осъществява в празните кухини на некротизирани форми (фосили), които са редуцираща микросреда, където сулфатната редукция в колонии от анаеробни бактерии се поддържа от проникващата аерирана вода, протичаща край мъртвата фауна;

— по отношение на химическото съединение — почти всички изследователи Hudson (1982), Nokansen & Janssen (1983) приемат първичноутаената форма за моносулфид, който през грейгитов етап се превръща в пирит. Те стигат до този извод след детайлни изследвания на сулфурационния процес в системата вода/утайка и приемат образуването на пирита като следствие от неговата трудна разтворимост и устойчивостта му към промени в окислително-редукционния потенциал и рН на средата.

Голямото разнообразие на форми в автогенния пирит в пясъците от Българския шелф могат да се считат за отражение и на „евксинския характер“ на басейна, който е довел до формирането на няколко типа образувания освен фрамбоидите. Естествено установяването на такава зависимост е свързано с целенасочени изследвания на седиментите. Понастоящем резултатите от първите изследвания на нашите автогенни пирити могат да послужат при изучаването на минералообразуването в утайките, при изясняването на условията на седиментообразуване, както и при изследването на процесите на подхранване на утайките с тежки метали в отделните стратиграфски комплекси.

Литература

- Прохоров, В. Г. 1970. Пирити. — *Труды Сиб. НИИ Геол. и геоф. минерального сырья*. Красноярск, 102, 188 с.
- Цветкова-Голева, В., Г. Симеонова. 1980. Изменение в условията на формиране на съвременни морски утайки в крайбрежната зона на Черноморския шелф в Бургаския залив. — *Океанология*, 6, 57—67.
- Цветкова-Голева, В. 1981. Состав и распределение тяжелых минералов в песках южно-българского черноморского шельфа. — *Geologica Balc.*, 11, 4, 79—92.
- Шнюков, Е. Ф., В. А. Усенко, В. А. Кутный. 1979. *Литолого-геохимические условия формирования донных отложений*. Киев. Наукова думка.
- SambeI, V., M. Jarkovskiy. 1967. *Geochemie der Pyrite einiger Lagerstätten der Tschechoslovakei*. — VSAV Bratislava, 253—261.
- Nokansen, L., M. Janssen. 1983. *Principles of Lake Sedimentology*. Springer-Verlag, Berlin—Heidelberg, 316 p.
- Hudson, J. D., 1982. Pyrite in ammonite-bearing shales from the Jurassic of England and Germany. — *Sedimentology* 29, 5, 639-667.
- Kaplan, I. K., Emery, K. O., Rittenberg, S. C. 1963. The distribution and isotopic abundance of sulfur in recent sediments of southern California. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 27, 297-331.
- Sholkovitz, E. 1973. Interstitial water chemistry of the Santa Barbara basin sediments. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 37, 2043-2073.
- Stoicovici, E., I. Petreus. 1969. Studiul pyritelor autigenune. — *Studii ci Cercetari Geol., Geofis., ser. Geol.* 14 2, 83—94.
- Valenty, J. R. 1963. Isolation of pyrite spherules from recent sediments. — *Limnology and Oceanogr.* 18, 1, 36-42.
- (Постъпила на 13. V. 1985 г.)