

Iron sulfides in sediments of glacial lakes of the upper Kolyma region

Short communication

LIMNOLOGY
FRESHWATER
BIOLOGY

Minyuk P.S.*, Pozhidaeva D.K., Sotskaya O.T.

North-East Interdisciplinary Scientific Research Institute N.A. Shilo FEB RAS, 16 Portovaya str., Magadan, 685000, Russia

ABSTRACT. Iron sulfides are common in the sediments of glacier lakes of the Magadan region -Gryazevoe (61°08'21" N, 152°19'57" E), Nalimnoe (61°07'41" N, 152°20'8" E), Sosednee (62°03'29" N, 149°31'22" E), Sapog (63°29'9" N, 147°50'41" E), Vodorazdel'noe (63°44'8" N, 148°13'4" E), Ui (63°49'31" N, 147°53'21" E) and others. Most of the lakes were formed at the end of the Late Pleistocene or at the beginning of the Early Holocene. Sulfides occur in the spheroid forms with a framboidal structure, dusty clusters, and individual crystals. Sometimes sulfides fill up the diatom valves. The size of framboids does not exceed 100 µm. Sulfides have pyrite, greigite and pyrrhotite compositions. They are distributed unevenly in sections. Greigite and pyrrhotite are distinguished by their magnetic characteristics.

Keywords: lake sediments, pyrite, greigite, pyrrhotite, Holocene, Pleistocene

For citation: Minyuk P.S., Pozhidaeva D.K., Sotskaya O.T. Iron sulfides in sediments of glacial lakes of the upper Kolyma region // Limnology and Freshwater Biology. 2024. - № 4. - P. 475-480. DOI: 10.31951/2658-3518-2024-A-4-475

1. Introduction

Iron sulfides are widespread minerals in lake sediments. They are indicators of anoxic environments. In lakes, they are formed in sediment at the stage of diagenesis, and also occur in the water column above the sediment-water boundary (Wilkin and Barnes, 1997; Suits and Wilkin, 1998). Pyrite (FeS₂) and greigite (Fe₃S₄) are most common in sediments. Pyrite is a non-magnetic mineral, however, during heating it turns into magnetite, complicating the identification of the characteristic directions of magnetization. Greigite is a highly magnetic mineral (Roberts et al., 2011). Formed at the stage of diagenesis, it distorts the rock magnetic data of detrital magnetic minerals, which used for reconstructions of lake sedimentation. Monoclinic pyrrhotite is rarely found in sedimentary deposits (Roberts, 2015).

2. Materials and methods

Iron sulfides were found in the sediments of glacier lakes of the Magadan region -Gryazevoe (61°08'21" N, 152°19'57" E), Nalimnoe (61°07'41" N, 152°20'8" E), Sosednee (62°03'29" N, 149°31'22" E), Sapog (63°29'9" N, 147°50'41" E), Vodorazdel'noe

(63°44'8" N, 148°13'4" E), Ui (63°49'31" N, 147°53'21" E) The lakes are of glacial origin, most of the lakes were formed at the end of the Late Pleistocene or at the beginning of the Early Holocene. Several cores have been taken in each lake. The sediments mainly consist of silt. Organic silt dominates in the upper part of the sections, thin-layered, varved or obscurely layered silt lie in the lower part. The thickness of the studied cores is 780 cm (Gryazevoe), 235 cm (Nalimnoe), 424 cm (Sosednee), 100 cm (Sapog), 196 cm (Vodorazdel'noe), 199 cm (U).

Sulfide minerals were studied by thermomagnetic, optical and mineralogical methods. Thermomagnetic analysis (TMA) was performed using MFK1-FA Kappabridge equipped with a CS-3 high temperature furnace (AGICO Ltd.) and a Curie express balance (Burov et al., 1986). Hysteresis parameters were measured by an automatic coercive spectrometer (Burov et al. 1986). The elemental composition of sulfides was carried out on an EVO-50 scanning electron microscope with Bruker AXS XFlash energy dispersion spectrometers and the Quantax Esprite 1.9 X-ray microanalysis system, as well as on a Camebax microanalyzer with an X-Max energy dispersion detector, Oxford (INCA, Aztec).

*Corresponding author.

E-mail address: minyuk@neisri.ru (P.S. Minyuk)

Received: May 20, 2024; Accepted: July 08, 2024;

Available online: August 26, 2024

© Author(s) 2024. This work is distributed under the Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License.



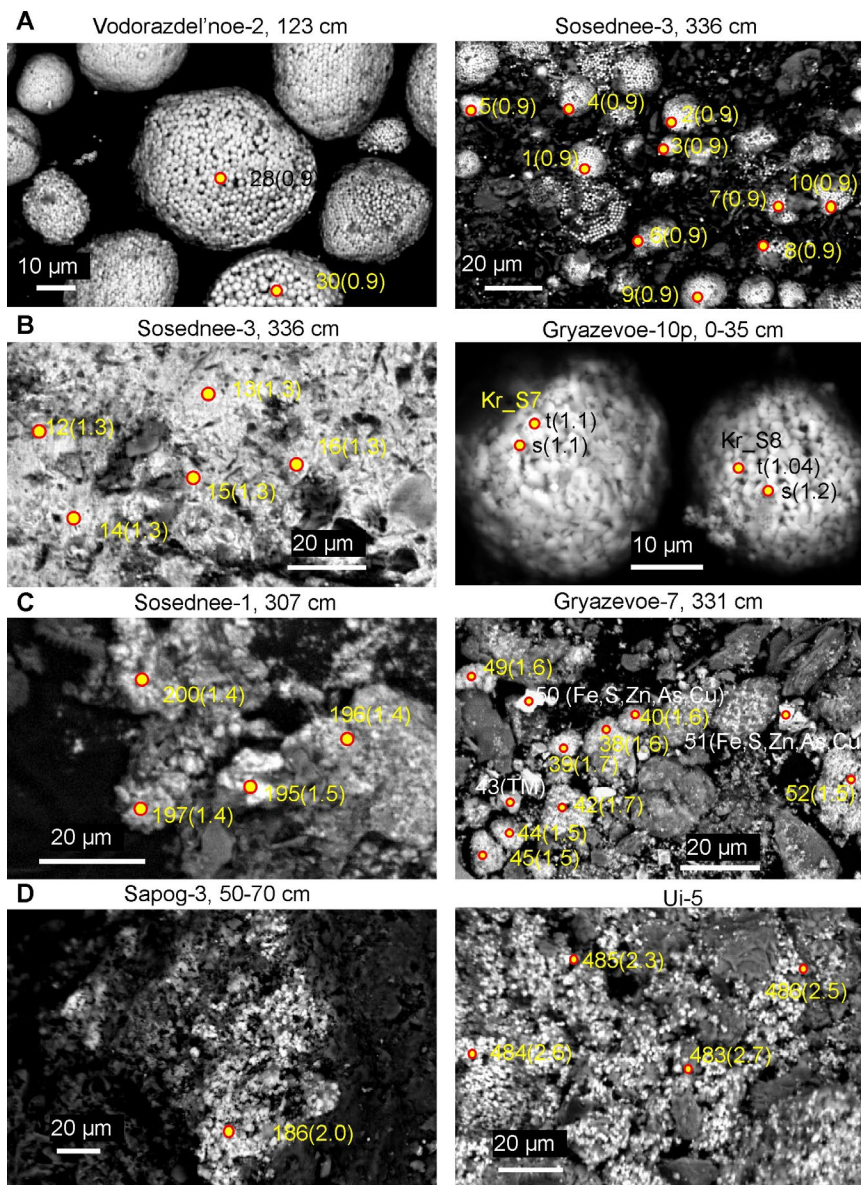


Fig. Photomicrographs of magnetic fractions (BSE images): sulfides of pyrite (A), greigite (B), pyrrhotite (C) composition. D – sulfides with Fe/S > 2. TM -titanomagnetite.

3. Results and discussion

Iron sulfides in the sediments of the studied lakes are in various forms – framboids, small dusty clusters, individual crystals (Fig.). Framboids look like opaque spherules of various sizes in transmitted light. They are often destroyed to a dark dusty mass (individual crystals) during the preparation of slides. Sometimes sulfides fill up the diatom valves. Some are in the form of chains; it is assumed that they are magnetic.

The numbers are indicated EDS analyses, in brackets are Fe/S ratios.

The distribution of sulfides along the cores is not uniform. In general, sulfides are confined to the lower parts of the sections, although they are found in small quantities in all sections of the studied cores. Sulfides are found mainly in the Holocene sediments of Gryazevoe and Nalimnoe lakes. Both of these lakes belong to the Talaya group of lakes.

The composition of sulfide minerals is not homogeneous. According to energy dispersion X-ray spectroscopy, in most cases they have a pyrite composition,

often of a framboidal structure. The ratio Fe (wt. %)/S (wt.%) is about 0.9. The size of the spheres varies from a few to 50 μm. They are numerous in the sediments of lakes Gryazevoe, Nalimnoe, Sosednee, Vodorazdel'noe, Sapog.

Some sulfides have a greigite composition (Fe/S ~ 1.2). They are found in the form of framboids and granular clusters. Pyrrhotite sulfides (Fe/S ~ 1.5) are less common. Sulfides in which the weight content of iron significantly exceeds the sulfur content (Fe/S > 2) have been noted in the sediments of many cores. According to the hysteresis data, magnetic sulfides are single-domain. The TMA curves of the magnetic extract show a decrease in magnetic susceptibility of about 400 °C, corresponding to greigite. Curie point (320°C) of pyrrhotite is visible on TMA curves after processing magnetic extract of 10% HCl. It is assumed that iron sulfides are formed mainly at the stage of diagenesis. Sulfides occur in the form of thin layers, possibly deposited directly from the water column in the Sosednee lake. The V/Cr ratio for the lower part of core

is >2 , indicating oxygen-free conditions in the basin. The water of the studied lakes is ultra-fresh, bicarbonate – dissolved solids is 20.4-49.3 mg/l. The content of the SO_4 anion is insignificant: 0.35 (Gryazevoe); 0.62 (Vodorazdel'noe); 1.04 (Ui); 0.61 (Sosednee); 0.87 mg/l (Nalimnoe). It is assumed that hydrogen sulfide, necessary for the formation of sulfides, was released during the decomposition of organic matter (Roberts, 2015).

4. Conclusions

Iron sulfides from lake sediments have pyrite, greigite and pyrrhotite compositions. They affect the magnetic characteristics of sediments, making it difficult to interpret the rock magnetic data for paleoclimatic reconstructions.

Acknowledgements

The study was carried out within the State Task No. 121031700311-4.

Conflict of interest

The authors declare that they have no competing interests.

References

- Burov B.V., Nurgaliev D.K., Yasonov P.G. 1986. Paleomagnetic analysis. Kazan: KSU (in Russian).
- Roberts A.P. 2015. Magnetic mineral diagenesis. *Earth-Science Reviews* 151: 1–47. DOI: [10.1016/j.earscirev.2015.09.010](https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2015.09.010)
- Roberts A.P., Chang L.A., Rowan C.J. et al. 2011. Magnetic properties of sedimentary greigite (Fe_3S_4): an update. *Reviews of Geophysics* 49: RG1002. DOI: [10.1029/2010RG000336](https://doi.org/10.1029/2010RG000336)
- Suits N.S., Wilkin R.T. 1998. Pyrite formation in the water column and sediments of meromictic lake. *Geology* 26: 1099–1102. DOI: [10.1130/0091-7613\(1998\)026<1099:PFITWC>2.3.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1998)026<1099:PFITWC>2.3.CO;2)
- Wilkin R.T., Barnes H.L. 1997. Pyrite formation in an anoxic estuarine basin. *American Journal of Science* 297: 620–650. DOI: [10.2475/ajs.297.6.620](https://doi.org/10.2475/ajs.297.6.620)

Сульфиды железа в осадках ледниковых озер верховьев Колымы

Краткое сообщение

LIMNOLOGY
FRESHWATER
BIOLOGY

Минюк П.С.*, Пожидаева Д.К., Соцкая О.Т.

ФГБУН Северо-Восточный комплексный научно-исследовательский институт им. Н. А. Шило ДВО РАН, ул. Портовая 16, Магадан, 685000, Россия

АННОТАЦИЯ. Исследованы сульфиды железа из осадков ледниковых озер Магаданской области - Грязевое (61°08'21" с.ш., 152°19'57" в.д.), Налимное (61°07'41" с.ш., 152°20'8" в.д.), Соседнее (62°03'29" с.ш., 149°31'22" в.д.), Сапог (63°29'9" с.ш., 147°50'41" в.д.), Водораздельное (63°44'8" с.ш., 148°13'4" в.д.), Уи (63°49'31" с.ш., 147°53'21" в.д.). Большинство озер образовано в конце позднего плейстоцена или в начале раннего голоцена. Сульфиды находятся в виде отдельных сфероидов, имеющих фрамбоидальную структуру, пылеватых скоплений, отдельных кристаллов. Иногда выполняют створки диатомей. Размер фрамбоидов не превышает 100 мкм. Сульфиды имеют пиритовый, грейгитовый и пирротиновый состав. Они распространены неравномерно в разрезах. Грейгит и пирротин выделяются по магнитным характеристикам.

Ключевые слова: озерные осадки, пирит, грейгит, пирротин, голоцен, плейстоцен

Для цитирования: Минюк П.С., Пожидаева Д.К., Соцкая О.Т. Сульфиды железа в осадках ледниковых озер верховьев Колымы // Limnology and Freshwater Biology. 2024. - № 4. - С. 475-480. DOI: 10.31951/2658-3518-2024-A-4-475

1. Введение

Сульфиды железа широко распространенные минералы в озерных осадках. Часто они являются индикаторами аноксидных обстановок. В озерах они образуются в осадке на стадии диагенеза, а также отмечаются в водной толще выше границы осадок-вода (Wilkin and Barnes, 1997; Suits and Wilkin, 1998). Наиболее часто в осадках встречаются пирит (FeS_2) и грейгит (Fe_3S_4). Пирит немагнитный минерал, однако в процессе нагрева переходит в магнетит, осложняя проведение терморазмагничивания образцов для выделения характеристических направлений намагниченности при палеомагнитных исследованиях. Грейгит сильномагнитный минерал (Roberts et al., 2011). Образуюсь на стадии диагенеза, он искажает петромагнитные характеристики детритовых магнитных минералов, часто используемых для реконструкций озерного осадконакопления. Моноклинный пирротин редко встречается в осадочных отложениях (Roberts, 2015).

2. Объекты и методы исследований

Сульфиды железа обнаружены в осадках ледниковых озер Магаданской области – Грязевое

(61°08'21" с.ш., 152°19'57" в.д.), Налимное (61°07'41" с.ш., 152°20'8" в.д.), Соседнее (62°03'29" с.ш., 149°31'22" в.д.), Сапог (63°29'9" с.ш., 147°50'41" в.д.), Водораздельное (63°44'8" с.ш., 148°13'4" в.д.), Уи (63°49'31" с.ш., 147°53'21" в.д.). Озера имеют ледниковое происхождение, большинство из них образовано в конце позднего плейстоцена или в начале раннего голоцена. В каждом озере пробурено несколько скважин. Осадки представлены преимущественно алевритами. В верхней части разрезов доминируют органогенные неслоистые алевриты, в нижней залегают тонкослоистые, ленточные или неясно слоистые алевриты. Мощность изученных колонок составляет 780 см (Грязевое), 235 см (Налимное), 424 см (Соседнее), 100 см Сапог), 196 см (Водораздельное), 199 см (Уи).

Сульфидные минералы исследовались термомангнитными, оптическими и минералогическими методами. Термомангнитный анализ (ТМА) проведен на многофункциональном каппаметре MFК1-FA с термоприставкой CS-3 (AGICO) и на магнитных весах (Буров и др., 1986), гистерезисные характеристики измерены на автоматическом коэрцитиметре J-meter (КТУ) (Буров и др., 1986). Исследования элементного состава тяжелой и магнитной фракций проведены на сканирующем электронном микро-

*Автор для переписки.

Адрес e-mail: minyuk@neisri.ru (П.С. Минюк)

Поступила: 20 мая 2024; Принята: 08 июля 2024;

Опубликована online: 26 августа 2024

© Автор(ы) 2024. Эта работа распространяется под международной лицензией Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0.



скопе EVO-50 с энерго-дисперсионными спектрометрами AXS XFlash фирмы Bruker и системой рентгеновского микроанализа Quantax Esprite 1.9, а также на микроанализаторе Camebax с энергодисперсионным детектором X-Max, Oxford (INCA, Aztec).

3. Результаты и дискуссия

Сульфиды железа в осадках исследованных озер находятся в различных формах – фрамбоидах, мелких пылеватых скоплениях, отдельных кристаллов (Рис.). Фрамбоиды в проходящем свете выглядят как непрозрачные сферулы различного размера. Они часто разрушены до темной пылеватой массы (отдельных кристаллов) в процессе приготовления слайдов. Иногда сульфидные образования заполняют створки диатомей. Некоторые находятся в виде цепочек, предполагается, что они магнитные.

Распределение сульфидов по разрезам скважин не равномерное. В целом, наблюдается приу-

роченность сульфидов к нижним частям разрезов, хотя они в незначительных количествах встречаются по вертикали всех разрезов изученных скважин. В осадках озер Грязевое, Налимное сульфиды найдены, в основном, в голоценовой части разрезов. Оба этих озера принадлежат Тальской группе озер.

Состав сульфидных образований не однородный. По данным энерго-дисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) они в большинстве случаев имеют пиритовый состав, часто фрамбоидального строения. Отношение Fe (мас. %)/S (мас. %) составляет около 0.9. Размер сферул изменяется от нескольких до 50 мкм. Они многочисленны в осадках озер Грязевое, Налимное, Соседнее, Водораздельное, Сапог.

Часть сульфидных образований имеет грейгитовый состав (Fe/S ~1.2). Они обнаружены в виде фрамбоидов и зернистых скоплений. Реже встречаются сульфиды пирротинового состава (Fe/S ~1.5). В осадках многих скважин отмечены сульфидные образования, в которых весовое содержание железа

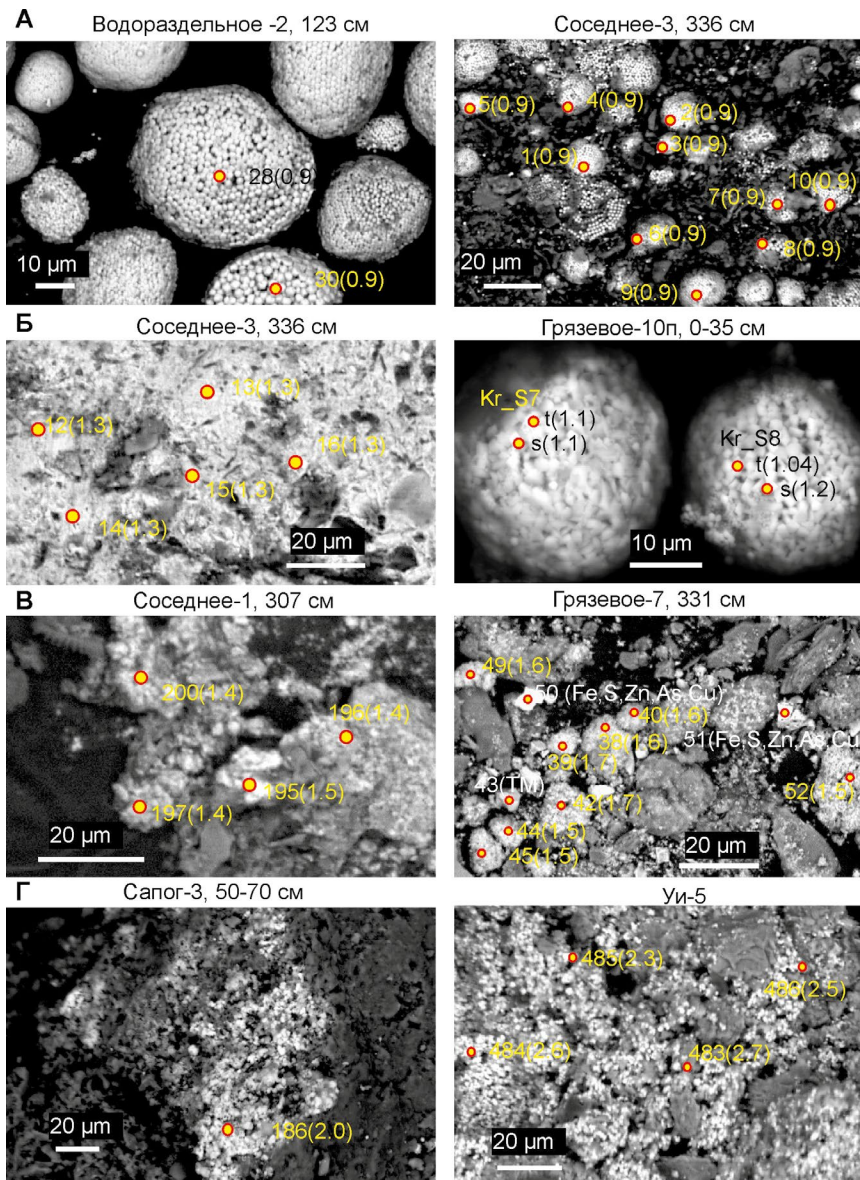


Рис. Микрофотографии магнитных фракций (изображения в обратно-рассеянных электронах): сульфиды пиритового (А), грейгитового (Б), пирротинового (В) состава; Г – сульфиды с Fe/S > 2. ТМ – титаномагнетит, цифрами показаны номера ЭДС спектров, в скобках – (отношения Fe/S).

значительно превышает содержание серы ($Fe/S > 2$). Судя по гистерезисным характеристикам магнитные сульфиды однодоменные. На кривых ТМА магнитных фракций фиксируется спад магнитной восприимчивости около $400^{\circ}C$, соответствующий грейгиту. Пирротин с точкой Кюри $320^{\circ}C$ отчетливо выражен на кривых термокаппетрии после обработки проб 10% HCl. Предполагается, что сульфиды железа образованы преимущественно на стадии диагенеза. В озере Соседне сульфидные образования отмечены в виде тонких слоев, возможно, осажденных непосредственно из водной тощи. Отношение V/Cr для нижней части разреза составляет > 2 , указывая на бескислородные условия в бассейне. Вода исследованных озер ультрапресная, гидрокарбонатная – общая минерализация составляет 20.4-49.3 мг/л. Содержание аниона SO_4 незначительное: 0.35 (Грязевое); 0.62 (Водораздельное); 1.04 (Уи); 0.61 (Соседнее); 0.87 мг/л (Налимное). Предполагается, что сероводород, необходимый для образования сульфидов, освобождался при разложении органики (Roberts, 2015).

4. Заключение.

Сульфидные образования из озерных осадков имеют пиритовый, грейгитовый и пирротинный состав. Они влияют на магнитные характеристики осадков затрудняя интерпретацию петрофизических данных, используемых для палеоклиматических реконструкций.

Благодарности

Работа выполнена в рамках темы госзадания Минобрнауки № 121031700311-4.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

- Буров Б.В., Нургалиев Д.К., Ясонов П.Г. 1986. Палеомагнитный анализ. Казань: КГУ.
- Roberts A.P. 2015. Magnetic mineral diagenesis. *Earth-Science Reviews* 151: 1–47. DOI: [10.1016/j.earscirev.2015.09.010](https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2015.09.010)
- Roberts A.P., Chang L.A., Rowan C.J. et al. 2011. Magnetic properties of sedimentary greigite (Fe_3S_4): an update. *Reviews of Geophysics* 49: RG1002. DOI: [10.1029/2010RG000336](https://doi.org/10.1029/2010RG000336)
- Suits N.S., Wilkin R.T. 1998. Pyrite formation in the water column and sediments of meromictic lake. *Geology* 26: 1099–1102. DOI: [10.1130/0091-7613\(1998\)026<1099:PFITWC>2.3.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1998)026<1099:PFITWC>2.3.CO;2)
- Wilkin R.T., Barnes H.L. 1997. Pyrite formation in an anoxic estuarine basin. *American Journal of Science* 297: 620–650. DOI: [10.2475/ajs.297.6.620](https://doi.org/10.2475/ajs.297.6.620)