

Geoteknillisiä julkaisuja

N:o 69

Pohjanlahden ja Suomenlahden
rauta-mangaani-saostumista

Kirjoittanut Boris Winterhalter

Geologinen tutkimuslaitos • Otaniemi 1966



Geoteknillisiä julkaisuja N:o 69

POHJANLAHDEN JA SUOMENLAHDEN
RAUTA-MANGAANI-SAOSTUMISTA

KIRJOITTANUT

BORIS WINTERHALTER

SUMMARY:

IRON-MANGANESE CONCRETIONS FROM THE GULF OF BOTHNIA
AND THE GULF OF FINLAND

GEOLOGINEN TUTKIMUSLAITOS
OTANIEMI 1966

Helsinki 1966. Valtioneuvoston kirjapaino

SISÄLLYSLUETTELO

Johdanto	5
Tutkimukset	9
Merigeologiset menetelmät ja välineet	10
Kaikuluotaus	10
Pohjanoutajat	11
Sukellus	13
Näytteiden kuvaus	14
Perämeri	17
Selkämeri	21
Pohjoinen Itämeri	26
Suomenlahti	27
Laboratoriotutkimukset	29
Merimalmin muodon ja rakenteen tarkastelu	29
Kemialliset määritykset	29
Rauta-mangaani-saostumien mineraalitutkimus	30
Tutkimustulokset	31
Merimalmin muoto ja rakenne	31
Haulimalmi	31
Kehämalmi	33
Levymalmi	33
Merimalmin kemiallinen koostumus	38
Rauta ja mangaani	38
Fosfori	44
Rikki	46
Vesi ja hehkutushäviö	46
Hivenalkuaineet	46
Merimalmin mineraalit	49
DTA ja TGA tulosten tulkinta	49
Röntgenografisten tulosten tulkinta	52
Merimalmin muodostuminen	57
Merimalmin raudan ja mangaanin alkuperä	57
Malmiaineksen muodostuminen	58
Merimalmin muotojen syntyminen	59
Korsö-tyyppisen levymalmin muodostuminen	65
Merimalmin kasvunopeus	67
Merimalmin esiintyminen ja sen käytännöllinen merkitys	69
Summary: On iron-manganese concretions from the Gulf of Bothnia and the Gulf of Finland	73
Kirjallisuutta—References	76

ABSTRACT

Iron-manganese concretions, closely related to lacustrine ores and deep sea manganese nodules, are presently forming in different parts of Gulfs of Bothnia and Finland. They can be divided according to physical form into three distinct groups: (1) round pea-shaped concretions, (2) ring-shaped concretions, and (3) flat sheets and crusts of concretionary material. A definite correlation was found to exist between the form i.e. type of concretions and their chemical composition (Mn/Fe ratio). Trace element concentrations were generally rather high, although not as high as in deep sea manganese nodules. X-ray and DTA was used to study the mineralogy and crystal structure of the concretions. Surface concentrations and geographical distribution of the concretions were estimated on the basis of samples, diving observations and echo-grams.

JOHDANTO

M/s Arandalla suoritettujen merigeologisten tutkimusten yhteydessä on voitu todeta, että Suomea ympäröivien merialueiden pohjalla esiintyy paikoin varsin runsaasti rauta-mangaanipitoisia saostumia *) eli merimalmia, joksi niitä seuraavassa sanotaan. Ne muistuttavat suuresti sekä järvimalmia että valtamerien pohjalla tavattavia ns. mangaanimyhkyjä (engl. manganese nodules).

Järvimalmia ja valtamerien mangaanimyhkyjä keskenään verrattaessa voidaan niiden synnyssä, esiintymisessä, rakenteessa ja kemiallisessa koostumuksessa havaita monien yhtäläisyyksien ohella myös lukuisia eroavuuksia.

Järvimalmeja esiintyy ainoastaan lauhkean ja kylmän ilmaston moreenipeitteisten alueiden järvissä etenkin podsolimaiden yhteydessä (Aarnio, 1917). Moreenin rauta- ja mangaanipitoiset mineraalit rapautuvat maahan tunkeutuvien happamien, runsaasti humusaineita ja niukasti kalkkia sisältävien vesien vaikutuksesta verrattain helposti. Niukkaliukoisuudestaan huolimatta muodostuneet raudan ja mangaanin oksihydraatit eivät saostu alempiin maakerroksiin, vaan kulkeutuvat humusaineiden stabiloimina sooleina pohjaveden mukana. Suojakolloidina toimineen humuksen konsentraation muuttuminen pohjaveden purkautuessa järveen aiheuttaa rauta- ja mangaanioksihydraattien koaguloitumisen (Aarnio, op. cit.). Järvimalmin muoto määräytyy tällöin pohjaveden purkautumistavasta. Jos pohjavesi tihkuu tasaisesti koko malmivyöhykkeessä, tuloksena on järvenpohjaa peittävä muodoton harkkomalmi. Toisin on asia, jos pohjavesi nousee erillisiä tiehyitä pitkin kuten esimerkiksi pitkin kasvien juuria, joista sisus on lahonnut pois. Kun näitä kanavia on tiheässä, kuten esimerkiksi hiekkapohjalla, jota peittää ohut lietekerros, syntyy Aarnion tekemien havaintojen mukaan herne- tai papumalmia. Pitemmän ajan jälkeen ne saattavat kasvaa rahamalmiksi ja edelleen levymalmiksi. Kun läpäisevää pohjaa peittää paksumpi, huonosti läpäisevä kerros, kuten muta, ja lisäksi kanavat ovat harvemmassa, on tuloksena säännöllisiksi muotoutuneita saostumia (kilpimalmia), joille on luonteenomaista konsentrisen rakenteen ohella kupera yläpinta ja suora tai jopa kovera alapinta.

Schneiderhöhnin (1962) käsitys järvimalmien muodostumisesta poikkeaa jonkin verran ylläesitetyistä Aarnion mielipiteistä. Niinpä Schneiderhöhnin mukaan rauta

¹⁾ Näistä ovat m.m. kirjallisuusluettelossa mainitut Twenhofel, Gripenberg ja Manheim käyttäneet nimeä konkreetio (engl. concretion.)

TAULUKKO 1
Järvimalmien pääkomponentit.

TABLE 1
Major components of lacustrine ores.

Lähde <i>Reference</i>		Painoprosenteissa <i>In weight percentages</i>				
		Fe ₂ O ₃	MnO	P ₂ O ₅	Hehkutushäviö <i>Loss on ignition</i>	SiO ₂
Stapff ¹⁾	minimi <i>minimum</i>	43.3	0.46	0.05	7.6	5.5
	maksimi <i>maximum</i>	75.7	34.7	1.2	17.8	41.3
	keskiarvo <i>average</i>	62.6	5.6	0.48	13.5	12.6
Aschan ²⁾	minimi <i>minimum</i>	20.5	3.3 ³⁾	0.45	10.6 ⁴⁾	6.97
	maksimi <i>maximum</i>	69.5	46.2 ³⁾	1.6	23.2 ⁴⁾	19.4
	keskiarvo <i>average</i>	45.3	23.1 ³⁾	0.94	15.9 ⁴⁾	10.0
Aarnio ⁵⁾	minimi <i>minimum</i>	8.94	0.002	0.00	6.08	1.57 ⁷⁾
	maksimi <i>maximum</i>	68.71	8.00	2.08 ⁶⁾	26.0	76.0 ⁷⁾
	keskiarvo <i>average</i>	54.0	2.56	0.28	19.1	18.4 ⁷⁾

¹⁾ F. M. Stapff: Jernkontorets annaler 1865, p. 94.

²⁾ J. Aschan: Teknikern 1906, p. 78—80.

³⁾ Mangaanidioksidina. *As manganese dioxide.*

⁴⁾ Hehkutushäviön asemesta H₂O +155°C. *H₂O at +155°C instead of loss on ignition.*

⁵⁾ B. Aarnio: Geotekn.tied. 1917, N:o 20.

⁶⁾ Aarnion mukaan poikkeuksellisen korkea fosforipitoisuus saattaa johtua läheisillä pelloilla käytetyistä lannoitteista. *The high percentages of phosphorus might according to Aarnio be due to fertilizers used on nearby croplands.*

⁷⁾ Liukenematon aines kokonaisuudessaan. *Total insoluble fraction (HCl)*

ja mangaani esiintyvät pohjavedessä etupäässä humaatteina, bikarbonaatteina sekä muina orgaanisina yhdisteinä. Pohjaveden purkautuessa rantavyöhykkeen happi-
kylläiseen järviveteen tapahtuu hänen mielestään raudan ja mangaanin välitön ha-
pettuminen ja saostuminen geeleinä useimmiten hiekka- tai sorapohjalle noin 3—5
metrin syvyyteen. Pohjakasvillisuus edistää saostumista assimiloimalla vedestä hiili-
dioksidia.

Rauta- ja mangaanioksihydraatit laskeutuvat pohjalle hyytelömäisenä geelinä
yhdessä humuskolloidien ja muiden orgaanisten aineiden kanssa. Tästä hyytelömäi-
sestä massasta muodostuu hiekkajyvasten, eliöjätteiden tms. ydinten ympärille kiin-
teitä mangaanipitoisia »limoniittikonkreetioita» (Brauneisenkonkretionen). Järvi-
malmin muodon määräävät Schneiderhöhnin mukaan tarjona olevat saostumiskes-
kukset eikä, kuten Aarnio oletti, pohjaveden purkautumistavat.

Järvimalmien kemiallinen koostumus vaihtelee verrattain ahtaissa rajoissa. Var-
sinaisia pääkomponentteja ovat rauta ja mangaani oksihydraatteina, harmemineraalit
ja orgaaniset ainekset. Taulukko 1, johon on koottu eri lähteistä analyysituloksia,
antaa käsityksen järvimalmien yleisestä kemiallisesta luonteesta.

Kolloidisista hiukkasista koaguloituneen järvmalmin vanheneminen ja kiteytyminen oli Aarnion mielenkiinnon kohteena, mutta sopivien tutkimusmenetelmien puuttumisen takia hän ei kyennyt selvittämään sen mineralogiaa. Viimeaikaisten differentiaalitermisten ja etenkin röntgenografisten menetelmien avulla on järvmalmien erittäin hienokiteistä ainesta päästy tutkimaan. Tällöin on voitu osoittaa (P. Ljunggren, 1955), että malmin rauta esiintyy götiittinä ja mangaani ilmeisesti delta-MnO₂:na sekä harvemmin myös manganomanganiittina (engl. manganous manganite). Huomautettakoon kuitenkin, että Ljunggrenin tutkimus koski ainoastaan eräistä Keski-Ruotsin järvistä otettuja näytteitä. J. L. Kulp ja J. N. Perfetti (1950) mainitsivat nimittäin laajassa mangaanioksidimineraaleja käsittelevässä tutkimuksessaan eräänkin mangaanipitoisen suomalminäytteen sisältäneen psilomelaania sekä hieman pyrolusiittia.

Valtamerten pohjalla tavattavat rauta-mangaani-saostumat esiintyvät Meron (1960, 1965) mukaan jyväsinä, vaihtelevan kokoisina myhkyinä, laattoina, kivien päällä olevina kerrostumina, impregnaatioina koralleissa, hohkakiven kappaleissa ja orgaanisissa jätteissä ym. Jäälauttojen ja myös levien kuljettamat ja ulapalle pudottamat kivet sekä mahdolliset merenpohjan kalliopaljastumat ovat toisinaan jopa 10—15 cm:n vahvuisen Fe-Mn-oksidikerroksen peittämät. Hyvin sähköä johtavat esineet, kuten esimerkiksi ammusten hylsy, joita toisinaan saadaan ruopatuiksi suuristakin valtamerten syvyyksistä, ovat voineet parissakymmenessä vuodessa peittyä usean millimetrin paksuiseen mangaani- ja/tai rautaoksidikuoreen.

Vaikkakin pääosa valtamerien raudasta ja mangaanista on peräisin magmakivien maanpäällisistä ja vedenalaisista rapautumistuotteista, saattaa myös paikallisilla olosuhteilla, kuten esimerkiksi tuliperäisten seutujen vulkaanisilla emanaatioilla monesti olla merkityksensä. Järvmalmien muodostuksessa niin tärkeäksi osoitetulla pohjavedellä tuskin on, eräitä rannikkoalueita ehkä lukuunottamatta, sanottavaa osuutta mangaanimyhkyjen synnyssä.

Puutteellisen havaintoaineiston takia ei merellisten rauta-mangaani-saostumien muodostumista ole toistaiseksi kyetty täysin selvittämään. Vasta 1950-luvulla ryhdyttiin lähemmin tutkimaan malmiaineksen mineralogiaa sekä malmin muodostumiseen liittyviä saostumis- ja koaguloitumisilmiöitä. Pääsyynä tähän lienee sekä Yhdysvaltojen että Neuvostoliiton osoittama taloudellisten tavoitteiden sanelema mielenkiinto merimalmin korkeaan mangaanipitoisuuteen. Myös verrattain korkeat Co-, Ni- ja Cu-pitoisuudet (taulukko 2) ovat omiaan lisäämään tätä mielenkiintoa.

Kuten taulukosta 3 käy ilmi, merimalmi on muodostunut pääasiallisesti raudan ja mangaanin oksihydraateista. Malmin muodostumistavan takia on sen joukkoon kuitenkin jäänyt vaihtelevia määriä detritussedimenttejä. Ne edustavat etupäässä merivedessä liettyneinä olleita silikaatteja, vaikkakin myös *in situ* saostuneita karbonaatteja ja fosfaatteja tavataan yleisesti.

Malmiainesta tutkittaessa on mangaanioksidin todettu esiintyvän vähintään kolmena eri mineraalispesieksenä. Yksi niistä muistuttaa suuresti synteettistä delta-MnO₂:ta, mutta kahden muun hilasuureet eivät vastaa mitään tunnettua mangaani-

TAULUKKO 2

Eräiden merimalmeissa (manganese nodules) tavattavien alkuaineiden maksimi-, minimi- ja keskipitoisuudet prosentteina.

TABLE 2

Maximum, minimum, and average weight percentages of some elements in manganese nodules from the Pacific and Atlantic Oceans.

Alkuaine Element	Iso Valtameri <i>Pacific Ocean</i> (54 näytettä/ <i>samples</i>)			Atlantti <i>Atlantic Ocean</i> (4 näytettä/ <i>samples</i>)		
	maksimi <i>maximum</i>	minimi <i>minimum</i>	keskiarvo <i>average</i>	maksimi <i>maximum</i>	minimi <i>minimum</i>	keskiarvo <i>average</i>
Ti	1.7	0.11	0.67	1.3	0.3	0.8
V	0.11	0.021	0.054	0.11	0.02	0.07
Cr	0.007	0.001	0.001	0.003	0.001	0.002
Mn	41.1	8.2	24.2	21.5	12.0	16.3
Fe	26.6	2.4	14.0	25.9	9.1	17.5
Co	2.3	0.014	0.35	0.68	0.06	0.31
Ni	2.0	0.16	0.99	0.54	0.31	0.42
Cu	1.6	0.028	0.53	0.41	0.05	0.20
Zn	0.08	0.04	0.047	—	—	—
Ga	0.003	0.0002	0.001	—	—	—
Sr	0.16	0.024	0.081	0.14	0.04	0.09
Mo	0.15	0.01	0.052	0.056	0.013	0.035
Pb	0.36	0.02	0.09	0.14	0.08	0.10
L.O.I. ¹⁾	39.0	15.5	25.8	30.0	17.5	23.8

(J. L. Mero, 1965 p. 180)

¹⁾ L.O.I. = hehkutustappio/*loss on ignition*

mineraalia (J. L. Mero, 1965). Niiden kerroshilarakenne on muodostunut vuoroin järjestyneistä mangaanidioksidi- ja vuoroin järjestymättömistä rauta-mangaanioksidikerroksista. G. Arrheniuksen (cit. Mero, 1965) mukaan tällainen rakenne muistuttaa suuresti litioforiittia sekä eräitä synteettisiä manganiitteja, joissa m.m. Na, Ca, Sr, Cu, Cd, Co, Ni ja Mo voivat korvata mangaania ja rautaa rakenteen järjestymättömissä kerroksissa. Merimalmi sisältää yleensä enemmän rautaa kuin sitä on todettu sitoutuvan manganiittifaasiin. Tällöin raudan ylimäärä esiintyy götiittinä.

Yhteenvetona järvimalmien ja valtamerien vastaavien muodostumien välisistä eroista mainittakoon etenkin niiden esiintymistavat. Edellisiä tavataan etupäässä matalassa rantavyöhykkeessä enintään 3—5 m:n syvyydessä, kun taas jälkimmäiset esiintyvät syvyydestä riippumattomina aina valtamerien syvänteitä myöten. Lisäksi niissä voi havaita sekä kemiallisia (vrt. taulukot 1 ja 3) että ilmeisesti myös mineralogisia eroja. Tähän lienevät syynä etenkin saostumisprosesseihin vaikuttavat makean järveden ja suolaisen meriveden erilaiset fysikokemialliset ominaisuudet.

Alustavien tutkimusten yhteydessä kävi ilmi, että Itämeren piirissä tavattavilla merimalmeilla on piirteitä sekä järvi- että valtamerisaostumista. Esimerkiksi ulkomuodoltaan ne muistuttavat erehdyttävästi järvimalmeja, kun taas niiden esiintyminen suurissakin syvyyksissä (Gripenberg, 1934; Ignatius, 1958 b) tuo mieleen mangaanimyhkyt. Käsillä olevan tutkimuksen tarkoituksena onkin yrittää valaista

TAULUKKO 3

Valtamerialueiden merimalmin pääkomponenttien maksimi-, minimi- ja keskipitoisuudet prosentteina¹

TABLE 3

Maximum, minimum, and average percentages of the major constituents of ocean-floor manganese nodules¹

Komponentit Constituents	Painoprosentteina (kuivapaino) Weight percentages (dry weight)		
	Maksimi Maximum	minimi minimum	keskiarvo average
MnO ₂	63.2	11.4	31.7
Fe ₂ O ₃	42.0	6.5	24.3
SiO ₂	29.1	6.0	19.2
Al ₂ O ₃	14.2	0.6	3.8
CaCO ₃	7.0	2.2	4.1
CaSO ₄	1.3	0.3	0.8
Ca ₃ (PO ₄) ₂	1.4	jälkiä traces	0.3
MgCO ₃	5.1	0.1	2.7
H ₂ O	24.8	8.7	13.0
liukenematon HCl:ssä — <i>insoluble in HCl</i>	38.9	16.1	26.8

(J. L. Mero, 1965)

- ¹) Taulukon tilastolliset arvot perustuvat 34 malminäytteestä suoritettuihin analyysiin. Niistä oli kolme Intian valtamereltä, neljä Atlantilta ja loput 27 Isolta Valtamereltä. *The statistics are derived from analyses of 34 samples of manganese nodules. Three are from the Indian Ocean, four from the Atlantic and the remaining 27 from the Pacific.*

merimalmin kemiallista ja mineralogista koostumusta sekä selvittää sen esiintymistä ja suhdetta lakustrisiin ja mariinisiin rauta-mangaani-saostumiin.

TUTKIMUKSET

Tämän tutkimuksen aineisto on pääasiallisesti m/s Arandalta käsin suoritettujen merigeologisten »kenttätöiden» satoa. Käytettävissä ovat olleet vuodesta 1956 alkaen otetut pohjanäytteet, kaikuluotausprofilit sekä eräät aluksen kemiallisessa laboratoriossa tehdyt pH-määritykset ja happianalyysit.

Tarkastelun kohteena ovat etenkin olleet merimalmin muoto, rakenne ja kemiallinen koostumus (kuva 1). Lisäksi on koetettu selvittää malmiaineksen mineralogialla röntgendiffraktion, differentiaalitermisen analyysin ja termovaakamäärityksen avulla, sillä sen äärimmäisen hienorakeisen tai usein jopa amorfisen rakenteen takia ei mikroskooppinen tarkastelu ollut riittävä. Merimalmin alueellista esiintymistä on pyritty selvittämään mahdollisimman tiheän näyteverkoston ja kaikuluotausten avulla. Myös sukeltamalla suoritetuista *in situ* havainnoista on ollut suurta apua tutkittaessa saostumien esiintymistä ja niiden suhdetta alla olevaan sedimenttiin.



KUVA 1. Pyöreitä rauta-mangaani-saostumia (haulimalmia) Perämeren keskiosasta pisteestä 64°53'N 22°48'E 74 m:n syvyydestä. Haulien iskostuminen suuremmiksi kasaumiksi on Itämeren piirin merimalmeissa varsin harvinainen ilmiö. Näyte osoittaa, että alunperin haulimalmin muodostumiselle suotuisat olosuhteet ovat muuttuneet levymalmin muodostusta suosiviksi. Valok. E. Halme.

FIG. 1. Round iron-manganese concretions from the central part of the Bothnian Bay sampled at 64°53' N 22°48'E from a depth of 74 meters. The fact that the separate nodules have coalesced to form a single lump is an indication that the factors influencing the form of accumulating concretionary material have changed from favoring the formation of round concretions to the formation of flat crust-like aggregates.

Merigeologiset menetelmät ja välineet

Kaikuluotaus

Merigeologisia tutkimuksia varten on m/s Arandaan asennettu kahdella jaksolluvulla (15 kHz, 80 kHz) toimiva, itserekisteröivä kaikuluotain (ATLAS Vermesungslot 646), jota on käytetty sekä syvyyden että pohjasedimenttien laadun alustaviin määrittelyksiin.

Kaikuluotaimen lähettämä äänisysäys tunkeutuu savi- ja liejusedimentteihin ja heijastuu monesti ainoastaan niissä olevista muodostumansisäisistä rajapinnoista. Edullisissa olosuhteissa voidaan saada selvä kuva jopa parin kymmenen metrin paksuisten muodostumien kerrosrakenteista (Ignatius 1958 a ja b). Tällaisesta pohjasta on yleisesti käytetty nimitystä pehmeä pohja erotukseksi kovasta hiekka-, sora- tai kivipohjasta, johon äänisysäys ei käytännössä tunkeudu, vaan heijastuu kokonaan sen pinnasta.

Fe-Mn-saostumat ovat ainekseltaan verrattain kovia, ja ne heijastavat hyvin kaikuluotaimen lähettämiä äänisysäyksiä. Koska pohjalla oleva malmikerros on yleensä ohut ja rikkonainen pääsee osa sysäyksestä tunkeutumaan sen alla olevaan pohjaan. Tällöin kaikuluotaimen rekisteröintipaperille piirtyy malmiaineksen aiheuttaman heijastumisen takia pohjan pinnan muotoa osoittava musta käyrä (kuva 2). Sen alla näkyy usein lisäksi pehmeille sedimenteille ominaista kerroksellisuutta.

Malmiaineksen kyky heijastaa ääniaaltoja on antanut keinon, jolla malmialueiden laajuutta voidaan tutkia. Kaikudiagrammin tulkintaa vaikeuttaa kuitenkin se tosi-seikka, että pehmeän pohjan päällä oleva vähäinen hiekka- tai sora-aines antaa lähes samanlaisen käyrän kuin merimalmi. Tulkinnanvaraiset tapaukset tarkistetaan aina pohjanäytteellä. Kovalle pohjalle muodostunutta merimalmia sen sijaan ei yleensä voi kaikuluotaimen avulla todeta.

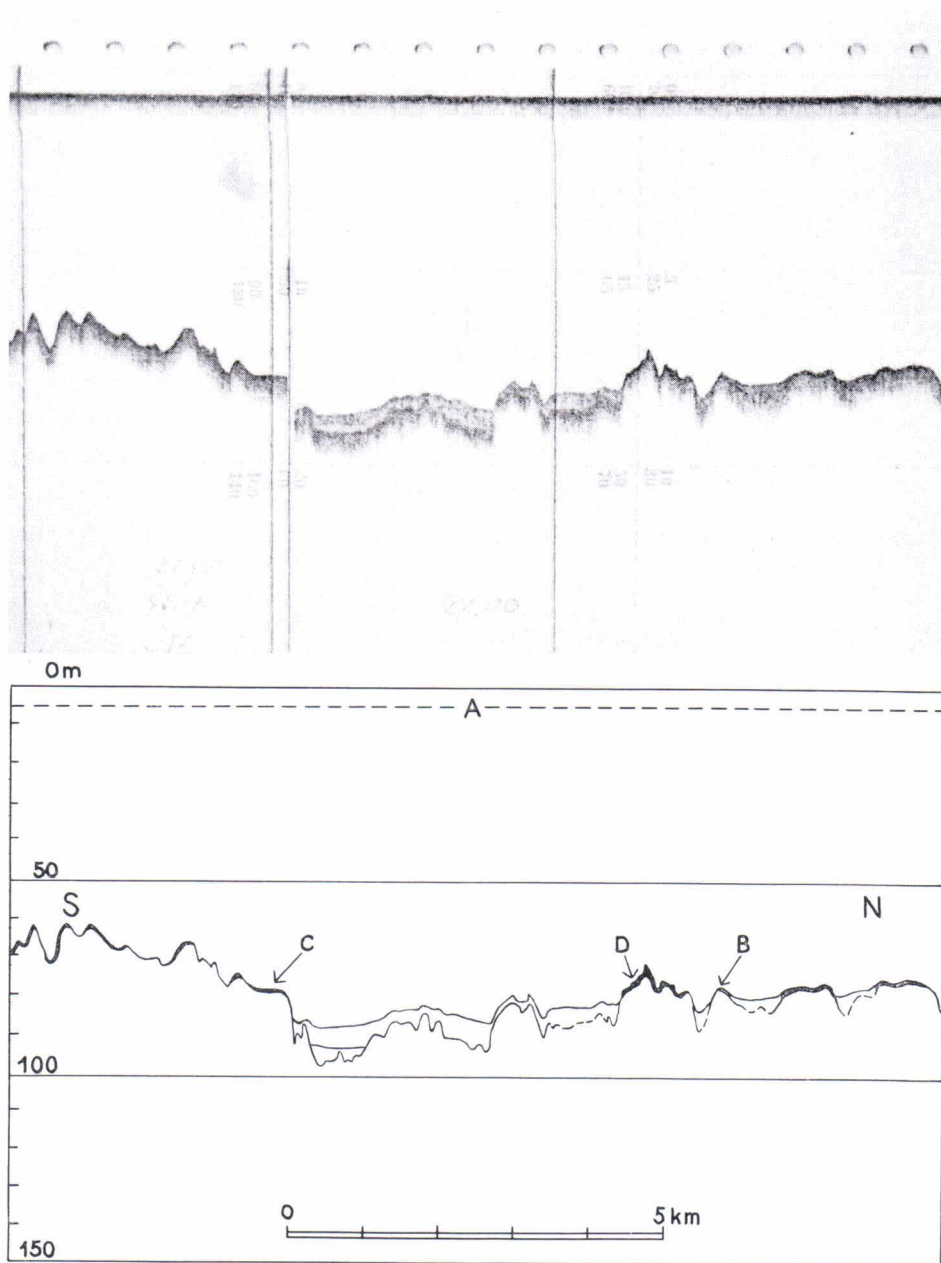
Vaikkakin kaikuluotainta voi, kuten edellä mainittiin, käyttää verrattain hyvällä menestyksellä indikoimaan merimalmin esiintymistä, on sen tärkein tehtävä ollut osoittaa ne kohdat merenpohjasta, jossa malma ei esiinny (vrt. s. 70). Näin on voitu rajoittaa näytteiden otto niihin alueisiin, joissa saostumien esiintyminen on mahdollista.

Pohjanoutajat

Pääosa merimalminäytteistä on otettu m/s Arandalta käsin n.s. van Veen-pohjanoutajalla (kuva 3). Vaijerin varassa pohjaan laskettava laite laukeaa pohjakosketuksesta sulkién sisäänsä edullisessa tapauksessa 0,1 neliömetrin alalta noin desimetrin paksuisen sedimenttinäytteen. Pehmeiden sedimenttien, esimerkiksi saven, ollessa kyseessä pohjan kerros- ym. rankenteet säilyvät monesti verrattain hyvin. Sen sijaan jos pohja on kivikkoinen ja epätasainen, on hyvän näytteen saaminen usein kyseenalaista. Sattuu nimittäin, että jokin suuri kivi voi estää noutajan »leukojen» sulkeutumisen, jolloin kaikki hieno aines valuu pois, ennen kuin näyte on saatu laivan kannelle.

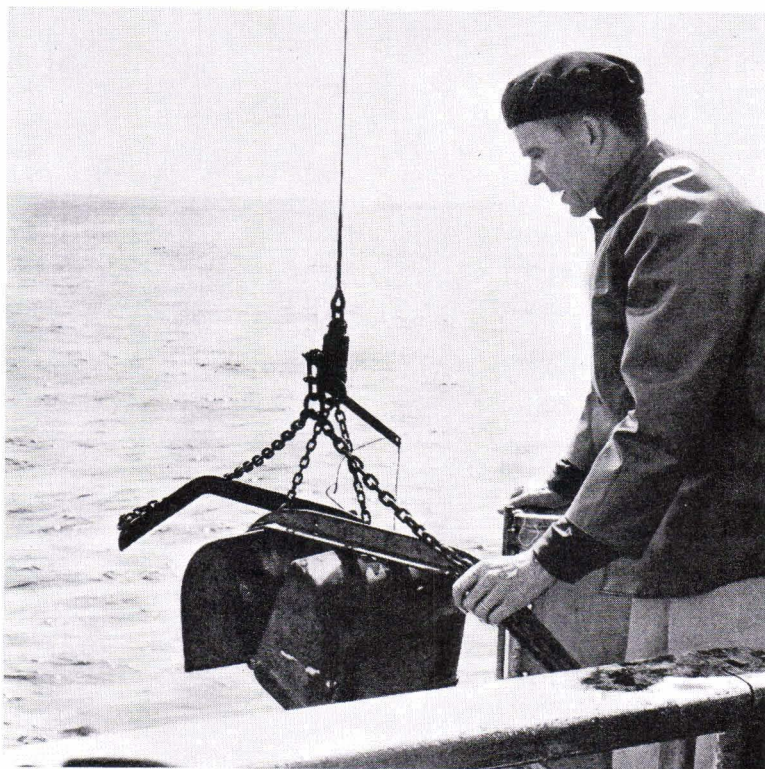
Puhtaasti kvalitatiivisia näytteitä saatiin Worzelin (1948) kuvaamalla, Suomessa fil. lis. N-O. Laurellin käyttöön ottamalla, noin metrin pituisella pohjatorpedolla. Se osoittautui varsin hyväksi kaikuluotaimen diagrammista oletetun pohjan laadun tarkistamiseen, etenkin, koska sitä voidaan käyttää aluksen ollessa liikkeessä jopa yli 5 solmun vauhdissa. Näin ollen voidaan ottaa pienehköjä pohjanäytteitä alusta pysäyttämättä esimerkiksi kaikumittausajon aikana.

Sedimenttien pintaosien ja pohjan yläpuolella olevan veden tutkimista varten otettiin näytteitä myös n.s. Züllig-luotaimella (H. Züllig, 1953). Optimiolosuhteissa saatiin noin puolen metrin korkuinen sedimenttipatsas ja sen yläpuolelle täysin häiriintymättömänä noin metrin korkeudelta vettä. Etenkin haulimalmien ja alla olevien sedimenttien keskinäisten suhteiden tutkimiseen osoittautuivat tällaiset näytepatsaat varsin käyttökelpoisiksi. Eri vesikerroksista voitiin tarvittaessa ottaa näytteitä mm. happipitoisuuden ja pH:n määrittystä varten (vrt. näyte Z 705, siv 27).



KUVA 2. Kaikuluotaimen piirtämä profiili merenpohjasta näytteenottopaikan CIV:n ympäristöstä. Missä merenpohjaa kuvaava käyrä näkyy erityisen mustana esiintyy sedimentin päällä merimalmia kuten kohdissa C (näyte CIV) ja D. C:n ja D:n välillä on paksuja postglasiaalikerrostuksia. Kohdassa B moreeni tulee pintaan. A esittää laivan pohjaa, todellinen merenpinta on 4.5 m korkeammalla.

FIG. 2. An echogram of the sea floor in the vicinity of sample station CIV. The curve denoting the surface of the sea floor is exceptionally sharp and black in color in those places where iron-manganese concretions cover the bottom as e.g. at points C and D. Even though morainic material reflects well acoustic impulses the surface line at B, where concretionary material is lacking is not as intensive as e.g. at points C and D.



KUVA 3. Van Veen-pohjanoutaja viritettynä laskettavaksi pohjaan.

FIG. 3. The van Veen marine-grab ready for lowering.

Sukellus

Merigeologia on verrattain nuorena tieteenhaarana kärsinyt puutteellisista havaintokeinoista. Näytteiden ottoon on kehitetty useita varsin tehokkaita laitteita, mutta suoranaiset paikan päällä tehdyt havainnot ovat supistuneet pohjaan laskettavien automaattisten valokuvauskoneiden ja TV-kameroiden antamien kuvien tulintaan. Vasta kevytsukelluslaitteiden kehitys ja valtava yleistyminen viimeisen parinkymmenen vuoden aikana loi puitteet suoranaisten havaintojen tekoon aina noin 60 m:n syvyyteen saakka (Winterhalter, 1963).

Kesällä 1963 otti tekijä m/s Arandalla käyttöön sukelluksen yhtenä tärkeänä tutkimusmenetelmänä. Sukeltamalla otettiin näytteitä jopa yli 40 m:n syvyydestä (kuva 4). Tällöin voitiin näytteiden oton ohella tehdä havaintoja merimalmin yleisestä esiintymisestä sekä sen suhteesta alla oleviin sedimentteihin ja pohjan topografiaan. Lisäksi otettiin esiintymistä valokuvia tekijän konstruoimaan paineenkestävään koteloon sijoitetulla kameralla (Winterhalter, 1966). Käyttökelpoisten kuvien ottaminen veden alla tuottaa kuitenkin monesti veden sameuden ja pimeyden takia erittäin suuria vaikeuksia.



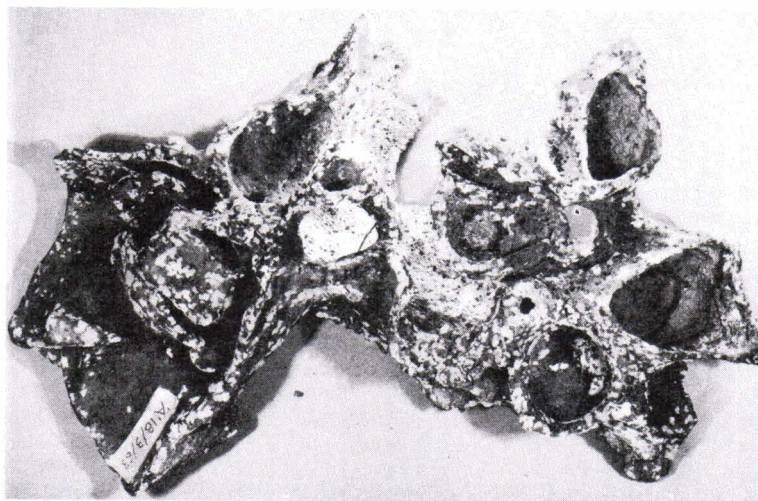
KUVA 4. Merimalmin esiintymistä koskevat havainnot on huomattavalta osalta tehty veden alla. Luotettavia näytteitä kivikkoiselta pohjalta saatiin ainoastaan sukeltamalla.

FIG. 4. Observations on the occurrence of concretions and their relation to underlying sediments were to a substantial part made underwater using SCUBA-equipment down to depths exceeding 40 meters. Concretions from rocky sea-floors were best sampled by divers.

Käsillä olevassa tutkimuksessa on voitu esittää sukeltamalla todettuja pohja-ilmiöitä, joita ei tavanomaisilla merigeologisilla menetelmillä olisi voitu tutkia. Tällaisena mainittakoon jäljempänä tarkemmin selostettavat vedenalaiset saviterassit ja niiden kehittyminen merivirtojen sekä raudan ja mangaanin saostumisen vaikutuksesta varsin eriskummalliseksi muodostumaksi, ns. Korsö-tyyppiseksi levy-malmiksi (kuva 5).

Näytteiden kuvaus

Pääosa tutkituista merimalminäytteistä on otettu kesällä 1963 tekijän osallistuessa geologisen tutkimuslaitoksen merigeologiseen kenttätööhön. M/s Arandan kanalta käsin otettujen pohjanäytteiden täydennykseksi on aineistoa kerätty myös sukeltamalla, jolloin näytteiden ohella saatiin *in situ* havaintoja merimalmin esiintymisestä. Ennen vuotta 1963 otetut näytteet olen saanut tutkittavakseni geologisen



KUVA 5. Voimakkaasti kulunut ja syöpynyt Kersö-tyyppinen levysaostuma (näyte Å 18). Vaaleat läikät sen pinnalla ovat sammaleläintä (*Electra crustulenta*.) 1/3-luonnollisesta koosta.

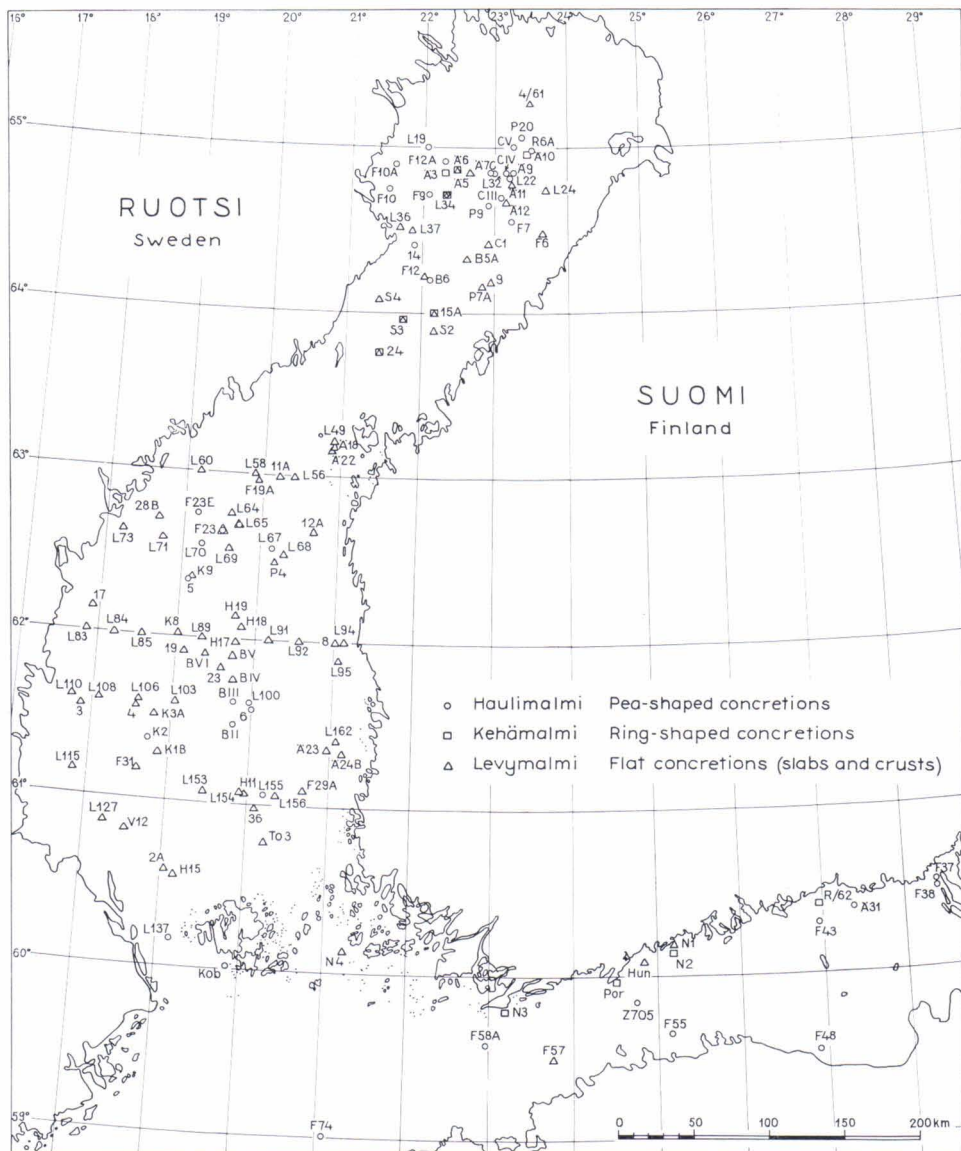
FIG. 5. Kersö-type slab-like concretion weirdly »sculptured» by the action of bottom currents and partial solution and reprecipitation of the hydrous iron and manganese oxides. The light colored spots are *Electra crustulenta*. 1/3 natural size.

tutkimuslaitoksen maalajivarastosta. Koska käsillä olevan kirjoituksen eräänä tarkoituksena on antaa mahdollisimman täydellinen kuva merimalmin esiintymisestä, on seuraavassa esitettävään näytekuvaukseen (ks. myös karttaa kuvassa 6) otettu mukaan myös alan kirjallisuudesta poimittuja »konkreetio»- ja »limoniitti»-näytteiden kuvauksia (Stina Gripenberg, 1934; Veltheim, 1962).

Näytteet on ryhmitetty merialueittain: Perämeri, Selkämeri, pohjoinen Itämeri ja Suomenlahti. Ensimmäisenä mainitaan näytteen ottopaikan numero, päivämäärä, maantieteelliset koordinaatit sekä syvyys metreinä. Tätä seuraa varsinainen kuvaus, jossa pyritään kiinnittämään huomio pohjan laatuun ja näytteen luonteeseen. Merimalmit jaetaan muotonsa puolesta, kuten sivulla 31 tarkemmin selvitetään, kolmeen ryhmään: haulimalmit, levymalmit ja kehämalmmit.

Pohjan laadusta on käytetty Itämeren alueen sedimenttien stratigrafiassa vakiintunutta sanastoa (taulukko 4). Kyseessä ei ole yksinomaan raekokoon perustuva, vaan pikemminkin Itämeren kehitysvaiheita kuvaava stratigrafinen terminologia.

Savi- tai liejusedimenttien pintakerroksen väri osoittaa vallitsevia kemiallisia olosuhteita (Ignatius, 1964). Musta sulfidisavi viittaa pelkistäviin olosuhteisiin, kun taas ruskea väri on selvänä osoituksena hapettavasta ympäristöstä (ks. näyte Z 705 sivulla 27).



KUVA 6. Näytekuvaussessa mainittujen merimalminäytteiden ottopaikat.

FIG. 6. The sampling sites of the iron-manganese concretions described in the text.

TAULUKKO 4
Itämeren sedimenttien stratigrafian pääpiirteet

TABLE 4
The stratigraphic succession of the Baltic sediments.

Muodostuma <i>Formation</i>	Väri <i>Color</i>	Vaihe Itämeren historiassa <i>Stage in Baltic evolution</i>
Löyhä lieju <i>Soft mud</i>	ruskea (hapettava), vihertävä tai musta (pelkistävä) <i>brown (oxidizing), green, or black (reducing)</i>	nykyaika, kerrostuminen jat- kuu <i>present time, active sedimen- tation</i>
lieju tai liejusavi, usein mik- rokerroksellista, orgaanista ainesta 3—5 % <i>mud or gyttja-clay, often with microstructure, organic mate- rial 3 to 5 %</i>	yläosa joskus musta, muuten vihreä tai harmaa <i>upper part occasionally black, generally however green or grey</i>	Litorina- ja post-Litorina- meri <i>Litorina Sea and post-Litorina Sea</i>
homogeeninen savi, alem- pana usein raitaista <i>homogenous clay, basal part often banded</i>	yläosa harmaa tai sinertävä, alempana tummaa ainesta (sulfidia), joskus mustaa savea <i>upper part grey or bluish, lower part contains black (sul- fide) material, occasionally black clay</i>	Ancylusjärvi, myös Yoldia- meren loppuvaihe <i>Ancylus Lake, also the end of the Yoldia Sea</i>
homogeeninen tai ohutker- rallinen savi, vaihettuu alas- päin paksukerralliseksi lusto- saveksi, orgaanista ainesta < 1 % <i>homogenous or microvarved clay, grades downward into glacial clay with thick varves</i>	harmaa tai ruskea, joskus pu- nertava <i>grey or brown, sometimes reddish</i>	Yoldiameri ja sitä vanhem- mat vaiheet maantieteellisen sijainnin mukaan <i>Yoldia Sea and older stages according to the geographic position</i>
moreeni tai glasifluvialli- nen hiekka <i>till or glaciofluvial sands</i>	sinertävän harmaa tai ruskea <i>bluish grey or brown</i>	jääkausi <i>Ice Age</i>

(H. Ignatius, 1964)

Perämeri

B5A 27.6.63 64°19'N 22°38'E; syvyys 58 m

Pohja on ruskeata liejusavea, jossa on hieman hiekkaista ainesta. Miltei kokonaan pohjan peittävän levymalmin alapinta on sileä, mutta yläpuoli on rosainen pienten nystyröiden ansiosta.

B6 4.6.63 64°11'5N 22°06'E; syvyys 54 m

Hietaisella hiekkapohjalla suuria kiviä. Pieniä malmihaualeja esiintyy pohjan ylimmässä kerroksessa.

CI 5.6.63 64°25'N 22°55'E; syvyys 80 m

Pohja on homogeenista savea lukuunottamatta ylintä, parin senttimetrin paksuista hiekkapitoista savikerrosta. Päällä on jonkin verran levymalmia.

CIII 18.6.63 64°42'N 23°05'E; syvyys 74 m

Pohja on savea, jonka päällä ohut hieta-hiekkakerros. Malmiaines esiintyy sekä haulaina että 0.5—1 cm:n paksuisina levyinä. Haulit, joista suurimpien halkaisija on n. 1.5 cm, ovat muodostuneet konsentrisista kehistä kun taas levyt ovat selvästi kerroksellisia. Samasta pisteestä otettu toinen näyte (syvyys 82 m) sisälsi ainoastaan haulimalmia.

CIV 64°51'N 23°09'5 E

18.6.63; syvyys 78 m

Pohja on ruskeata savea, jonka ylimmässä, senttimetrin vahvuudessa kerroksessa on lisänä hiekkainesta. Hiekan joukossa ja sen päällä on runsaasti suuria hauloja. Näytteessä on myös pieniä levy-malmin palasia.

26.6.63; syvyys 65 m

Näyte ei sisällä hauloja, vaan ainoastaan levymalmia, vaikkakin pohjan laatu muistuttaa suuresti edellistä.

CV 5.6.63 65°00'N 23°15'E; syvyys 90 m

Pohja on savea. Hiekkapitoisessa pintakerroksessa on runsaasti suuria hauloja.

F6 1925 64°28'5N 23°38'E; syvyys 43 m

Hiekkapohjalla on tummanruskeita, litteitä, n. 2 mm:n paksuisia ja kooltaan 0.4—1 cm² »konkreetio»-palasia (Gripenberg, s. 100).

F7 1925 64°33'5N 23°13'E; syvyys 77 m

Hienoa harmaata hiekkaa (50—100 μ), karkeata soraa ja haulimalmia (Gripenberg, s. 100).

F9 1925 64°42'5N 22°04'E; syvyys 113 m

Liejuista hiekkaa (muddy sand) ja pieniä hauloja. Toisessa näytteessä hieman pienemmästä syvyydestä (86 m) muutamia suuria haulisaostumia, halkaisijaltaan n. 1.5 cm (Gripenberg, s. 100).

F10 26.6.63 64°44'N 21°33'E; syvyys 67 m

Pohja on liejusavea, jossa jokunen kivi. Hiekkapitoisessa pintakerroksessa (hapettavat olosuhteet) on jonkin verran pienehköjä haulisaostumia.

F10A 26.6.63 64°54'N 21°38'E; syvyys 60 m

Sinertävän saven päällä on ohut hiekkainesta ja pienehköjä hauloja sisältävä kerros (hapettavat olosuhteet).

F12 1927 64°13'N 22°04'E; syvyys 108 m

Liejusavessa »limoniittista» ainesta, hieman hiekkaa (Gripenberg, siv. 101).

F12A 26.6.63 64°56'N 22°18'E; syvyys 72 m

Pohja on liejusavea. Pieniä haulisaostumia, joita hiekansekainen savi paikoin iskostaa yhteen levy-mäisiksi muodostumiksi. Malmiaines on väriltään hyvin tummaa ja laadultaan pehmeätä ja multamaista.

L19 1959 64°59'N 22°03'E; syvyys 49 m

Pienehköjä haulisaostumia saven päällä olevassa ohuessa hiekkapitoisessa kerroksessa.

L22 1959 64°49'5N 23°10'E; syvyys 80 m

Hiekkainen savipohja, jolla sekä hauli- että levymalmia.

L24 1959 64°44'N 23°42'E; syvyys 43 m
Hiesupohjalla Fe-Mn-saostumia.

L32 1959 64°51'N 22°59'9E; syvyys 80 m
Suurehkoja haulisaostumia liejusavipohjalla.

L34 1959 64°42'N 22°20'5E; syvyys 80 m
Hietapohjalla merimalmia hauleina, levyinä ja kivien ympärillä renkaina tai kehinä.

L36 1959 64°30'8N 21°41'3E; syvyys 36 m
Pohja on tiivistä savea, päällä kiviä ja levymalmia.

L37 1959 64°28'5N 21°52'E; syvyys 80 m
Näyte on kokonaisuudessaan levymalmia.

P7A 29.7.58 64°08'5N 22°47'5E; syvyys 85 m
Näyte on otettu vedenalaiselta rinteeltä, jossa savipohjaa peittää noin puolen senttimetrin paksuinen Fe-Mn saostumakerros.

P9 1958 64°38'N 22°55'E; syvyys 79 m
Savipohjalla runsaasti haulimalmia ($\phi < 2,5$ cm). Harvinaisena ilmiönä on pidettävä havaintoa, että haulit ovat paikoin iskostuneet yhteen muodostaen suurempia kappaleita. Näiden ohella on näytteessä myös syöpyneitä levysaostumia.

P20 30.7.58 65°04'N 23°21'E; syvyys 77—92 m
Pohja on savea, jossa hieman hiekkaa. Runsaasti punertavia haulisaostumia, joista suurimmat ovat halkaisijaltaan noin 2 cm.

R6A 26.6.63 64°58'5N 23°28'E; syvyys 83 m
Ruskean liejusaven päällä olevassa ohuessa hiesu- ja hietakerroksessa on runsaasti pieniä hauleja. Joukossa myös pieniä kiviä.

S2 1963 63°54'N 22°09'E; syvyys 58 m
Hiekkapohja, jonka päällä on hieman levymalmia.

S3 3.9.63 63°57'5N 21°45'E; syvyys 70 m
Hiekkaisella savipohjalla on runsaasti epäsäännöllisen muotoista levy- ja kilpimalmia. Ilmeisesti alun perin paksun levymalmin peittämällä pohjalla on välillä tapahtuneen syöpymisen jälkeen alkanut uusi saostumisvaihe, jolloin ainekseltaan kova kilpimalmi sekä levymalmin pinnalla olevat nystyrät ovat muodostuneet.

S4 3.9.63 64°04'N 21°26'5E; syvyys 105 m
Liejusavipohjaa peittää tasainen, punertavan ruskea, multamainen, n. 3 mm:n paksuinen Fe-Mn-saostumakerros (ks. kuva 14, s. 37).

Ä3 26.6.63 64°51'N 22°18'E; syvyys 59 m
Moreenipohjalla kilpimalmia sekä suurienkin kivien ympärille välittömästi pohjan tason yläpuolelle renkaana saostunutta malmia. Joukossa on pieniä levymalmin palasia.

Ä5 26.6.63 64°52'5N 22°27'E; syvyys 66 m

Moreenipohjalla on sekä ohuita levymalminpalasia että kivien ympärille muodostuneita rengas-saostumia (kehämalmin).

Ä6 26.6.63 64°51'5N 22°37'E; syvyys 78 m

Pohja on lasiaalisavea. Sen pinnalla on hieman hiekkaa ja soraa sekä jonkin verran levymalmia. Varsinkin paksummat levyt (n. 2 cm) ovat muodostuneet pääasiallisesti rautaoksihydraattien iskosta-masta kerrallisesta savesta. Lisäksi levyjä peittää ohut kova saostumakuori.

Ä7 26.6.63 64°51'5N 22°47'E; syvyys 78 m

Pohja on ruskeata savea. Aivan pinnassa on hiekkaista ainesta ja runsaasti haulimalmin. Suurimmat haulit ovat halkaisijaltaan yli 2 cm.

Ä8 26.6.63 64°51'N 23°00'E; syvyys 80 m

Alun perin yhtenäinen levymalmipeite on aikanaan särkynyt ja jatkanut kasvuaan kehämalmin tapaan sivuillepäin konsentrisinä renkain. Joukossa on lisäksi runsaasti suuria haulisaostumia.

Ä9 26.6.63 64°51'5N 23°13'E; syvyys 90—92 m

Kahdesta perättäisestä näytteestä löytyi runsaasti haulimalmin sekä vähäinen määrä ohutta levy-malmia.

Ä10 26.6.63 64°58'5N 23°28'E; syvyys 80—86 m

Kaksi näytettä: ensimmäinen 86 m:n syvyydestä sisältää kivien ympärille muodostunutta kehämalmin; toinen, 80 m:n syvyydestä, sisältää paksua levymalmia. Molemmat ovat ruskean liejusaven peittämältä loivalta rinteeltä. Pohjan päällä on malmin lisäksi hieman soraa.

Ä11 27.6.63 64°47'N 23°12'E; syvyys 82 m

Ruskealla hiesupohjalla on runsaasti levymalmia sekä hieman soraa.

Ä12 27.6.63 64°40'5N 23°06'E; syvyys 70 m

Näyte sisältää hieman hietaa sekä muutaman litteän malmipalasen.

15A 12.7.56 63°59'8N 22°11'5E; syvyys 54 m

Ohuita levysaostumia, jotka olivat joskus särkynyt sekä muodostaneet saostumiskeskuksia kehämalmin muodostusta varten.

24 15.7.56 63°45'5N 21°27'E; syvyys 55 m

Hiekkapitoisella savipohjalla on runsaasti kivien ympärille muodostunutta kehämalmin sekä erillisiä levysaostumia.

4/61 1961 65°17'5N 23°26'E; syvyys 78 m

Savipohjalla on soraa ja suuria levysaostumia.

9/61 1961 64°11'N 22°55'E; syvyys 33 m

Levymalmia hiekkapohjalla.

14/61 1961 64°23'5N 21°53'E; syvyys 85 m

Runsaasti erikokoisia haulisaostumia ($\varnothing < 1.5$ cm). Joukossa on jokunen pieni levymalminpalanen.

Selkämeri

2A 7.7.56 60°36'9N 19°03'1E; syvyys 60 m
Kerralliseen saveen muodostunutta levymalmia.

3 8.7.56 61°34'2N 17°49'0E; syvyys 53 m
Vesivirtausten kovertamia ja syövyttämiä levysaostumia. Näiden sydänosa on kerrallista savea. Myös kuoriosassa on havaittavissa selvää kerroksellista rakennetta.

4 8.7.56 61°34'2N 18°33'2E; syvyys 63 m
Sorapohjalla ohutta levymalmia.

5 18.7.56 62°20'2N 19°05'5E; syvyys 91 m
Savisella pohjalla on runsaasti pieniä ($\varnothing < 6$ mm) haulisaostumia.

6 8.7.56 61°34'2N 20°00'E; syvyys 110 m
Runsaasti erikokoista haulimalmia ($\varnothing < 10$ mm). Eräät haulit ovat pinnaltaan tasaisia, toiset taas nystyrämäisiä ikään kuin niihin olisi kasvanut kiinni hyvin pieniä hauleja.

8 1956 61°59'9N 21°03'8E; syvyys n. 35 m
Pohja on moreenia, kivien välissä on levymalmia.

11A 10.7.56 62°59'2N 20°12'6E; syvyys 65 m
Suuria levysaostumia, joiden sisäosissa selvästi näkyy kerrallisen saven rakenne. Kova malmikuori on ainoastaan pari millimetriä paksu.

12A 10.7.56 62°40'7N 20°40'2E; syvyys 32 m
Näyte sisältää karkeata soraa ja syöpyneitä levymalmin kappaleita.

28B 18.7.56 62°43'4N 18°38'3E; syvyys 88 m
Suuria, syöpyneitä levysaostumia soran joukossa. Ohuen malmikuoren sisäpuolella on levyissä havaittavissa varsin kaunista kerrallista rakennetta, joka on ilmeisesti glasiaalisaven aiheuttamaa.

36 20.7.56 60°59'N 20°04'9E; syvyys 116 m
Levymalmia, jonka sisäosa on kerrallista savea.

17/61 1961 62°08'N 17°53'E; syvyys 68 m
Pohja on liejusavea, jonka päällä hiekan joukossa on ohuehkoja levysaostumia.

19/61 1961 61°55'N 19°06'E; syvyys 92 m
Suuria levysaostumia hiesusavipohjalla.

23/61 1961 61°50'N 19°36'E; syvyys 126 m
Sinertävän harmaassa hiesusavinäytteessä on jonkin verran ohutta levymalmia.

BII 1963 61°28'N 19°48'E; syvyys 98 m
Sinertävän harmaa kerrallinen savi. Pintakerros (1—2 cm) sisältää lisäksi hiekkaista ainesta, jossa runsaasti haulimalmia.

BIII 1963 61°37'N 19°47'E; syvyys 89 m
Pohja on glasiaalisavea, jonka päällä on karkeampaa mineraaliainesta ja haulimalmia.

BIV 1963 61°45'N 19°45'E; syvyys 86 m
Pohja on glasiaalisavea. Päällä suuria levysaostumia.

BV 1963 61°54'N 19°44'E; syvyys 81 m
Näytteessä on muutama levymalmin kappale sekä hieman savea.

BVI 1963 61°54'N 19°25'E; syvyys 61 m
Kuten edellinen.

F19A 1963 62°57'8N 19°55'E; syvyys 100 m
Näyte sisältää hieman levymalmia.

F23 1925 62°39'N 19°31'E; syvyys 80—100 m
Liejusavessa kerroksellista levymalmia (Gripenberg, s. 102).

F23 1963 62°39'N 19°31'E; syvyys 125 m
Näyte sisältää muutaman suuren levymalmin kappaleen.

F23 1.7.63 62°39'N 19°31'E; syvyys 130 m
Pohja on hiekansekaista savea, jonka pintaosa on karkeampaa ainekseltaan ja ruskean (okra) värinsä perusteella ilmeisesti olosuhteiltaan hapettava. Pintaosassa on runsaasti pieniä hauleja. Päällimmäisenä on muutama suuri levysaostuma.

F23E 1.7.63 62°45'N 19°11'E; syvyys 172 m
Pääsiasiallisesti glasiaalisavea; myös jonkin verran pienikokoista haulimalmia.

F29A 1928 61°06'N 20°41'E; syvyys 70 m
Pohja on hiesuista hiekkaa. Päällä on ohuita läpimitaltaan 5—10 cm:n kokoisia levysaostumia. Eräät kappaleet ovat pinnaltaan tummia ja multamaisia, edustaen eri muodostumisvaiheessa olevia konkreetioita (Gripenberg, s. 104).

F30A 1928 61°04'N 20°13'E; syvyys 100 m
Hiesupitoisessa savessa on sekä levymalmia että ilmeisesti muodostumisvaiheessa olevia, alle kahden millimetrin kokoisia mustanruskeita rakeita pirotteena savessa. Gripenbergin mukaan k.o. »hauili-konkreettion alut» ovat hyvin mangaanirikkaita (Gripenberg, s. 104).

F31 1925 61°11'N 18°37'E; syvyys 60 m
Hienon harmaan hiekan päällä on pyöreähkö rautakonkreetio. Sen osittain ontton sisäosan muodostaa harmaa huokoinen aines, joka on mahdollisesti saostumiskeskuksena toimineen karbonaattipalasin jäännöstä. Alla olevaa karbonaattipitoista savea peittää vaihtelevan paksuinen hiekkakerros, jossa karbonaattia ei ole (Gripenberg, s. 105).

F31 1926 61°11'N 18°37'E; syvyys 54 m
Soran ja pienten kivien joukossa on muutama suuri tummanruskea levymäinen rautakonkreetio (Gripenberg, s. 105).

H11 1959 61°05'N 19°56'E; syvyys 108 m

Näyte sisältää savea ja limoniittia (Veltheim, s. 114). Tarkempi selvitys saostuman luonteesta puuttuu.

H15 1959 60°34'N 19°10'E; syvyys 69 m

Kuten edellinen (Veltheim, s. 115).

H17 1959 61°58'N 19°44'E; syvyys 82 m

Kuten edellinen (Veltheim, s. 116).

H18 1959 62°04'N 19°49'E; syvyys 109 m

Kuten edellinen (Veltheim, s. 116).

H19 1959 62°08'N 19°45'E; syvyys 113 m

Kuten edellinen (Veltheim, s. 116).

K1B 1959 61°17'N 18°53'E; syvyys 60 m

Kuten edellinen (Veltheim, s. 56)

K2 1959 61°22'N 18°45'E; syvyys 55 m

Näyte sisältää kiviä, soraa ja savensekaista hiekkaa, jonka joukossa on haulimalmia (Veltheim, s. 57).

K3A 1959 61°31'N 18°48'E; syvyys 47 m

Savensekaisen hiekan, soran ja kivien joukossa on jonkin verran »limoniittia» (Veltheim, s. 58).

K8 1959 62°01'N 19°01'E; syvyys 60 m

Savea ja limoniittia (Veltheim, s. 61).

K9 1959 62°21'N 19°07'E; syvyys 84 m

Kuten edellinen (Veltheim, s. 62).

L49 1959 63°14'N 20°54'E; syvyys 21 m

Näyte sisältää yksinomaan levymalmia (Veltheim, s. 65).

L56 1959 63°00'N 20°23'E; syvyys 52—55 m

Näyte sisältää pääasiallisesti limoniittia (Veltheim, s. 67).

L58 1959 63°00'N 19°52'E; syvyys 89 m

Savipohjalla runsaasti limoniittia (Veltheim, s. 67).

L60 1959 63°00'N 19°09'E; syvyys 120—140 m

Savea ja limoniittia (Veltheim, s. 68).

L64 1959 62°44'N 19°36'E; syvyys 122 m

Kuten edellinen (Veltheim, s. 69).

L65 1959 62°42'N 19°43'E; syvyys 95 m

Glasiaalisavea, jonka päällä suuria levysaostumia.

L65 1959 62°42'N 19°43'E; syvyys 120 m
Edellisen näytteen välittömässä läheisyydessä otettu toinen näyte sisältää glasiaalisaven ohella runsaasti pienikokoista haulimalmia.

L67 1959 62°34'N 20°10'E; syvyys 80—86 m
Savipohjalla runsaasti haulimalmia.

L68 1959 62°31'N 20°18'E; syvyys 65 m
Savipitoisen hiekan ja soran joukossa levymalmia.

L69 1959 62°33'5N 19°35'E; syvyys 119 m
Savisella pohjalla jonkin verran limoniittia (Veltheim, s. 70).

L70 1959 62°34'5N 19°17'E; syvyys 125 m
Näyte sisältää yksinomaan savea ja haulimalmia.

L71 1959 62°36'5N 18°43'E; syvyys 98 m
Näyte sisältää pääasiallisesti suuria levysaostumia, sekä hieman saviainesta.

L73 1959 62°38'N 18°13'E; syvyys 95—101 m
Kuten edellinen.

L83 1959 62°00'N 17°51'E; syvyys 67 m
Näyte sisältää pääasiallisesti savea, jossa muutama merimalmipalanen.

L84 1959 62°00'N 18°12'E; syvyys 81—92 m
Savea ja runsaasti limoniittia (Veltheim, s. 75).

L85 1959 62°00'N 18°33'E; syvyys 85 m
Kuten edellinen (Veltheim, s. 75).

L89 1959 62°00'N 19°20'3E; syvyys 60—62 m
Pohjan muodostaa savensekainen hiekka ja sora, jonka päällä muutama levysaostuma.

L91 1959 62°00'N 20°08'5E; syvyys 135 m
Näyte sisältää lähes yksinomaan levymalmia ja saviainesta.

L92 1959 62°00'N 20°34'E; syvyys 85 m
Savea ja levymalmia.

L94 1959 62°00'N 21°03'E; syvyys 40 m
Savea ja limoniittia (Veltheim, s. 78).

L95 1959 61°53'5N 21°03'5E; syvyys 44 m
Savea ja levymalmia.

L100 1959 61°36'N 19°58'5E; syvyys 110 m
Savisella pohjalla runsaasti haulimalmia.

L103 1959 61°36'N 19°05'E; syvyys 53 m
Savea ja hieman soraa, jonka päällä levysaostumia.

L106 1959 61°36'N 18°35'5E syvyys 63 m
Savea ja limoniittia (Veltheim, s. 83).

L108 1959 61°36'N 18°05'E; syvyys 58—77 m
Kuten edellinen (Veltheim, s. 84).

L110 1959 61°36'N 17°42'8E; syvyys 55 m
Savipitoisella hiekka- ja sorapohjalla levysaostumia.

L115 1959 61°09'N 17°47'E; syvyys 58 m
Näyte sisältää hiekkaa, soraa, savea ja kiviä sekä jonkin verran merimalmia.

L127 1959 60°53'5N 18°15'E; syvyys 52 m
Hienolla hiekkapohjalla hieman limoniittia (Veltheim, s. 93).

L137 1959 60°10'5N 19°10'5E; syvyys 270 m
Savea ja limoniittia (Veltheim, s. 96).

L153 1959 61°04'N 19°28'E; syvyys 120 m
Kuten edellinen (Veltheim, s. 103).

L154 1959 61°04'N 19°56'5E; syvyys 102 m
Savensekaista soraa sekä levymalmia.

L155 1959 61°04'N 20°12'8E; syvyys 100 m
Savea ja limoniittia (Veltheim, s. 104).

L156 1959 61°04'N 20°21'E syvyys 92 m
Kuten edellinen (Veltheim, s. 104).

L162 1959 61°23'5N 21°03'5E; syvyys 48 m
Sorapitoista hiekkaa ja levymalmia.

P4 1959 62°28'8N 20°11'5E; syvyys 15 m
Näyte sisältää melkein yksinomaan levymalmia.

To3 5.7.63 60°47'3N 20°12'7E; syvyys 62 m
Näyte on otettu pohjatorpedolla aluksen liikkua, joten näytteen koko on varsin pieni. Kuitenkin se sisältää levymalmin palasen, joka on kooltaan lähes torpedon suukappaleen halkaisijan suuruinen. Tästä voidaan tehdä johtopäätös, että näytteenottoaikan pohja on todennäköisesti suurelta osaltaan saostumien peitossa. Alla oleva sedimentti on glasiaalisavea.

V12 1959 60°49'5N 18°31'5E; syvyys 53 m
Näyte sisältää pääasiallisesti savea ja limoniittikonkreetioita (Veltheim, s. 55).

Ä18 30.6.63. 63°14'5N 20°54'3E; syvyys 19—20 m

Paikalta otettiin runsaasti näytteitä sukeltamalla. Saostumat olivat voimakkaasti syöpyneitä ja kooltaan varsin suuria. Suurimpien yksilöiden pitkä akseli oli lähes puolen metrin mittainen ja paksuus oli parhaimmassa tapauksessa runsaat 10 cm. Ne olivat ilmeisesti saostuneet kerrallisen saven muodostamalle rungolle, koskapa niissä näkyi usein varsin selvä glasiaalisavelle luonteenomainen kerrallinen rakenne. Sisäosa oli yleensä vaaleata ja savi- tai hietavoittoista, kun taas ulko-osan muodosti tiivis tummanruskea kuori. Saostumat muistuttivat kalkkikivimaisempaa syöpymisineen ja purkautumiskanavineen. Mäntäluotaimella otettu näyte No. 703/1,⁵ (Geologinen tutkimuslaitos) osoitti pohjan olevan ylimpänä 15 cm:n paksuudelta soransekaisista hiekkaa, jonka päällä malmiainesta. Seuraavat 15 cm olivat hienoa hiekkaa ja tämän alla oli savista hietaa.

Ä19 30.6.63 63°13'N 20°51'E; syvyys 24 m

Malmiaines on täysin samanlaista kuin edellisessä näytteessä.

Ä22 30.6.63 63°11'5N 20°49'E; syvyys 24 m

Liejusavi peittää ohuena kerroksena karkeampaa ainesta. Sukeltamalla voitiin todeta, että ainoastaan suurien kivien takana, suojassa vesivirroilta, on vielä havaittavissa jätteitä aikoinaan mahdollisesti hyvinkin suurista malmimuodostumista.

Ä23 5.7.63 61°20'N 20°57'E; syvyys 54 m

Pohjan muodostaa glasiaalisavi, jossa hieman soraa ja kiviä, sekä levymalmin kappaleita. Niiden pinnat ovat syöpyneitä.

Ä24B 5.7.63 61°18'5N 21°08'5E; syvyys 30 m

Pohja on glasiaalisavea, jonka päällä on hieman hiekka-ainesta ja siellä täällä kiviä. Lisäksi on pieniä rippeitä levysaostumista etenkin suurten kivien suojassa. Havainnot suoritettiin sukeltamalla.

Pohjoinen Itämeri

F74 1930 59°01'N 21°05'E; syvyys 195 m

Pohja on harmaata, mahdollisesti kerrallista savea. Savessa on rykelmä pieniä haulisaostumia, jotka osoittautuivat kuivuessaan pienten kivien ympärille muodostuneiksi ruostekuoriksi (Gripenberg, s. 117).

N4 8.7.63 60°08'2N 21°14'2E; syvyys 30 m

Näytteet otettiin sukeltamalla. Pohjan muodostaa kova kerrallinen glasiaalisavi, jonka päällä on hiekkaa ja soraa. Hienompi aines on ilmeisesti aikojen kuluessa kulkeutunut pois. Hiekan ja soran yhteydessä oli jonkin verran ilmeisesti liukenemistilassa olevia levysaostumia. Ne olivat voimakkaasti syöpyneitä.

Kobbaklinter 60°02'N 19°56'E; syvyys 215 m

Vedennoutajaan oli tarttunut yksi tummanruskea herneenmuotoinen konkreetio (Gripenberg, s.119).

Suomenlahti

F37 1925 60°35'N 28°28'E; syvyys 25 m

Hiesupitoisella liejupohjalla runsaasti tummanruskeita herneenmuotoisia konkreetioita (Gripenberg, s. 108).

F38 1904 60°30'N 28°25'E; syvyys 17 m

Runsaasti lähes samankokoisia ($\varnothing \sim 0,5$ cm) ruskeita herneenmuotoisia konkreetioita (Gripenberg, s. 119).

F38 1924 60°30'N 28°26'E; syvyys 28 m

Hyvin hienoa hiekkaa, joukossa pieniä limoniittirakeita (Gripenberg, s. 108).

F43 1912 60°20'N 26°58'E; syvyys 38 m

Pieniä haulikonkreetioita $\varnothing$ 2—3 mm (Gripenberg, s. 120).

F48 1905 59°32'5N 26°54'E; syvyys 36 m

Runsaasti haulimalmia sekä muutama 2—3 cm:n kokoinen levysaostuma (Gripenberg, s. 120).

F55 1923 59°37'5N 25°11'E; syvyys 70 m

Suuria tummanruskeita haulikonkreetioita ($\varnothing$ 1—2 cm) (Gripenberg, s. 120).

F57 1925 59°30'N 23°44'E; syvyys 104 m

Liejusavessa jokunen litteä rautakonkreetin palanen (Gripenberg, s. 112).

N1 4.6.63 60°09'2N 25°10'7E; syvyys 17 m

Suhteellisen tasainen hiekka- ja sorapohja, jossa paikoin suurempiakin kiviä. Malmiaines on muodostunut epämääräisen muotoisiksi pahkuiksi, jotka saattavat olla rippeitä suuremmista saostumista.

N2 4.6.63 60°08'6N 25°08'6E; syvyys 20 m

Lähellä edellistä näytepaikkaa. Tasainen sorapohja, jossa jonkin verran kiviä. Malmiaines on kehinä tai renkaina pienten kivien ympärillä.

N3 13.6.63 59°47'7N 23°11'9E; syvyys 20 m

Runsaasti kilpimalmia. Malmiyksilöt ovat säännöllisesti muodostuneet halkaisijaltaan 2—4 cm:n kokoisten kivien ympärille, vaikka tarjolla olisi ollut myös pienempiä ja suurempia kiviä. Tämä piti paikkansa koko sukeltamalla tutkitulla alueella, jonka muodosti läpimitaltaan noin 100 m:n kokoinen, luotojen ympäröimä allas. Koko pohjasta oli noin 70 % kilpimalmin peitossa. Lisäksi peitti hiekka- ja sorapohjaa ja myös saostumia ohut noin millimetrin paksuinen detrituskerros.

R/62 1.7.62 60°25'9N 26°57'8E; syvyys 18 m

Pohja on ohuen liete-kerroksen peittämää savipitoista hiekkaa ja soraa. Mahdollisesti hyvinkin laaja alue pohjasta on osittain kehämalmin peitossa. Sukeltamalla tehtyjen havaintojen mukaan malmi-
yksilöt ovat suurehkoja ja poikkeuksetta muodostuneet pienten kivien ympärille.

Z705 9.7.63 59°49'N 24°45'E; syvyys 64 m

Züllig-luotaimella otettu näyte: Välittömästi pohjan yläpuolella olevasta vedestä analysoitiin happi, josta saatiin veteen liunneen hapen määräksi 2.75 mg/l ts. kyseessä on verrattain runsaasti happea sisältävä vesi, jonka pH = 7.10. Pohjan muodostaa kerrallinen lasiaalisavi, jonka päällä on 0,5—1 cm:n vahvuinen hiekkapitoinen kerros. Ylimpään, väriltään ruskeaan kerrokseen on muodostunut, todennäköisesti aivan äskettäin, pieniä haulisaostumien alkuja. Ylimmän kerroksen ja alla olevan hiesusaven välinen kontakti on jyrkkä, vaikkakin pinnaltaan epätasainen ja viittaa eräänlaiseen »diskordanssiin» (kuva 28 s. 61).



KUVA 7. Vasemmanpuoleinen kuva esittää kehämalmin (kilpimalmi) nystyräistä yläpintaa ja oikeanpuoleinen kuva saman saostuman lievästi syöpynyttä alapuolta. Kuva luonnoll. kokoa.

FIG. 7. The lefthand picture shows the mammillated upper surface of a flat round concretion. On the right side is a picture showing the slightly corroded underside of the same concretion. Natural size.

Ä31 13.7.63 60,25'5N 27°23'5E; syvyys 18 m

Pohja on suurelta osalta enimmäkseen pyöreiden kiekkomaisen saostumien peitossa. Ne muistuttavat järvisä tavattavaa rahamalmia ja edustavat ns. kilpimalmityyppiä (kuva 7). Kiteytymis-keskuksena toiminut kiven siru tms. on yleensä kuitenkin kokonaan saostuneiden raudan ja mangaanin oksihydraattien peitossa. Joissakin yksilöissä näkyy selviä purkautumiskanavia, joita sintteri-muodostumien tapaan saostunut malmiaines ympäröi. Myös erilaiset nystyrä rakenteet ovat varsin yleisiä. Sukeltamalla voitiin todeta, että malmi muodostaa noin 5 cm:n paksuisen, lähes yhtenäisen kerroksen, jota peittää ohut detrituskerros. Saostumisalueen rajoja ei sukeltamalla tavoitettu. Lisäksi mainittakoon, että alla oleva sedimentti on mustaa sulfidisavea, jonka pintakerros on mineraaliainekseltaan karkeata ja olosuhteiltaan hapettava.

Hundören 1914 60°06'N 24°52'E

Epäsäännöllisen muotoisia rautakongkreetioita (Gripenberg, s. 120).

Porkkala 1904 59°58'N 24°30'E; syvyys 21 m

Runsaasti »rahamalmia», joista suurimpien halkaisija on lähes 5 cm (Gripenberg: flat round iron concretions, s. 119).

Villingin selkä 1904 60°10'N 25°10'E

Pääasiallisesti pienten kivien ympärille muodostuneita litteitä rautakongkreetioita halkaisijaltaan 1—5 cm (Gripenberg, s. 119).

Laboratoriotutkimukset

Ajan sekä usein myös tarvittavien apuvälineiden puutteen takia m/s Arandalla suoritettava tutkimustyö rajoittui yleensä mahdollisimman suurten näytemäärien ottamiseen sekä kaikkuluotaukseen. Alustavat havainnot näytteiden luonteesta merkittiin kuitenkin heti muistiin vastaisen laboratoriotyön helpottamiseksi. Tarvittaessa määrättiin niinkään veden happipitoisuus ja pH heti aluksen kemiallisessa laboratoriossa. Kaikki merimalminäytteiden varsinaiset laboratoriotutkimukset on tehty Helsingin yliopiston geologian laitoksessa ja geologisessa tutkimuslaitoksessa.

Merimalmin muodon ja rakenteen tarkastelu

Muototutkimuksessa malmikappaleet valokuvattiin ja niiden koko mitattiin. Lisäksi tarkasteltiin niiden pinnanmuotoja suurennuslasin avulla. Merimalmin kasvumekanismin selvittämiseksi tutkittiin pinta- ja ohuthieistä saostumien sisäistä rakennetta sekä suurennuslasilla että mikroskooppilla.

Ohuthieet osoittautuivat mikroskooppisessa tutkimuksessa verrattain käyttökelpoisiksi. Malmiaineksen huono kiillottuvuus rajoitti pintahieiden käyttöä. Preparaoitujen hieiden ohella käytettiin myös partakoneenterällä halkaistuja näytteitä, koska näissä kerrosrakenteet erottuivat erityisen hyvin (vrt. kuva 9, s. 32).

Kemialliset määritykset

Saostumien kemiallisen koostumuksen selvittelyä varten määrättiin 52 merimalminäytteen rauta- ja mangaanipitoisuudet. Analyysit suoritettiin L. Shapiron ja W. W. Brannockin (1957) kehittämällä kolorimetrisellä menetelmällä, erotuksena kuitenkin se, että heidän käyttämänsä fluorivedyn asemesta näytteet liuotettiin rikkihappoon, johon lisättiin vetyperoksidia neliarvoisen mangaanin hapettamiseksi. Tällöin jäivät liukenematta mm. näytteen sisältämät silikaatit. Liuoksesta määrättiin rauta ja mangaani. Analyysitulokset on merkitty liitteeseen 1. Käytetyn EEL-kolorimetrimen epätarkkuudesta johtuen voidaan ainoastaan tulosten kahta ensimmäistä numeroa pitää luotettavina.

Analysoitavaksi valittiin sellainen näyteaineisto, joka kokonaisuudessaan antaisi hyvän kuvan tutkimuksen kohteena olleitten merialueitten Fe-Mn-saostumista ja lisäksi käsittäisi kaikki eri malmityypit. Eräistä pohjanäytteistä on analysoitu saman saostuman eri osia sekä myös saman esiintymän ja näytteen eri kokoisia yksilöitä (esim. analyysit 5—9 näytteestä Ä7/63; ks. liite 1).

Mangaanin ja raudan ohella määrättiin neljästä merimalminäytteestä fosfori (P_2O_5), rikki (S), vesi (H_2O +) sekä hehkutushäviö. Hehkutushäviön ja veden erotus antaa karkean kuvan saostumien sisältämän orgaanisen aineksen määrästä (Silfverberg, 1957).

Valtamerien pohjalla tavattavat ns. mangaanimyhkkyt (engl. manganese nodules) sisältävät huomattavia määriä raskaita metalleja, esimerkiksi keskimäärin 0.53 % kuparia, 0.99 % nikkeliä ja 0.35 % kobolttia (J. L. Mero, 1965). Koska esillä olevan tutkimuksen rauta-mangaani-saostumien on voitu todeta muistuttavan valtamerisiä saostumia, on tässä yhteydessä kiinnitetty huomio myös niiden hivenalkuainepitoisuuksiin. Tätä tarkoitusta varten on geologisen tutkimuslaitoksen spektrokemiallisessa laboratoriossa tehty kymmenestä näytteestä hivenalkuaineanalyysit ja määritetty Cu, Ni, Co, Pb, Mo, Sr, V, Cr, Sn, Be, Ga ja Ge. Näytteistä otetuissa spektreissä ei tavattu tinaa, berylliumia, galliumia eikä germaniumia. Muiden osalta analyysitulokset on merkitty taulukkoon 8, sivulla 47.

Rauta-mangaani-saostumien mineraalitutkimus

Merimalmin liukenematon osa voitiin eräissä tapauksissa tunnistaa ohuthieistä (vrt. s. 29). Sen sijaan varsinaisen malmiaineksen mineraaleja ei optisin keinoin voitu määrittää niiden äärimmäisen hienorakeisuuden takia. Tästä syystä on jouduttu turvautumaan differentiaalitermisen analyysin (DTA), termovaakamäärityksen (Termogravimetrinen analyysi: TGA) ja röntgendifraktiomenetelmien apuun. Tämän tutkielman puitteissa tyydytään merimalmin mineralogian valaisemiseksi esittämään muutamia esimerkkejä ja kokeilujen valossa toteamaan käytettyjen menetelmien soveltuvuutta Fe-Mn-saostumien tutkimukseen.

Termisiä tutkimuksia varten valittiin kolme erityyppistä merimalminäytettä. Näyte F12A (18.1 % Fe_2O_3 ; 22.5 % MnO), Perämeren länsiosasta, edustaa pieniä ($\varnothing$ 2—4 mm) pehmeähköjä hauleja; näyte CIII (30.9 % Fe_2O_3 ; 17.5 % MnO), Perämeren keskiosasta, edustaa niinkään haulimalmia, joskin yksittäiset haulit ovat edellisiä huomattavasti suuremmat ($\varnothing$ n. 1 cm) ja ainekseltaan kovempia; näyte Ä31 (53 % Fe_2O_3 ; 13 % MnO), Suomenlahden itäosasta, edustaa raha- (kehä-)malmityyppiä. Kustakin näytteestä suoritettiin kaksi DTA-määritystä, toinen ilmassa huoneen lämmössä useita viikkoja kuivatusta näytteestä ja toinen 3 vuorokautta 100°C:ssa kuivatusta näytteestä. Koska malmiaines sisältää adsorptio- ja hilavettä sekä lisäksi orgaanisia yhdisteitä, suoritettiin huoneenlämmössä kuivatusta näytteistä DTA-määritysten ohella myös termovaakamääritykset. Määritykset suoritettiin geologisen tutkimuslaitoksen termisessä laboratoriossa.

Termisesti tutkituista näytteistä valittiin röntgenmäärityksiä varten F12A mangaanirikkaimpana ja Ä31 rautarikkaimpana merimalmina. Viimeksi mainittua näytettä myös kuumennettiin ennen röntgentutkimuksia 110°C, 500°C ja 700°C lämpötiloihin. Lämmitysaika oli ensimmäisessä tapauksessa noin 24 tuntia, toisessa 25 minuuttia ja kolmannessa noin 40 minuuttia. Filmeistä luetut hila-arvot ja niitä vastaavat intensiteetit on merkitty taulukkoihin 9, 10 ja 11 (s. 53, 56—57).

Röntgenografinen, hilasuureitten mittauksiin perustuva mineraalimääritys on yleensä todettu varsin nopeaksi ja käteväksi sekä etenkin kryptokiteisten mineraalien

ollessa kysymyksessä usein ainoaksi mahdolliseksi identifiointimenetelmäksi. Röntgendiffraktometrillä suoritettut kokeilut eivät antaneet merimalminäytteistä tuloksia, sillä taustasäteily ja näytteiden sisältämän raudan ominaissäteily peittivät alleen kaikki malmiaineksen mahdollisesti aiheuttamat »piikit». Ainoastaan kvartsin ja maasälvän voimakkaimmat »piikit» voitiin erottaa diagrammista. Pulverikuvamenetelmä sen sijaan osoittautui käyttökelpoisemmaksi. Tuloksia saatiin kuitenkin vasta erittäin paksuja preparaatteja ¹⁾ ja ylipitkiä valotusaikoja (9—10 tuntia) käyttämällä. Valitettavasti pitkä valotusaika aiheutti hajasäteilyn vaikutuksesta koko filmin tummenemisen vaikeuttaen d-arvojen mittausta (kuva 25, s. 58).

Merimalminäytteiden röntgenografiset kokeilut ja määritykset suoritettiin Helsingin yliopiston geologian laitoksen kalustolla. Kaikkiin määrityksiin käytettiin rautasäteilyä yhdessä Mn-suodattimen kanssa.

TUTKIMUSTULOKSET

Merimalmin muoto ja rakenne

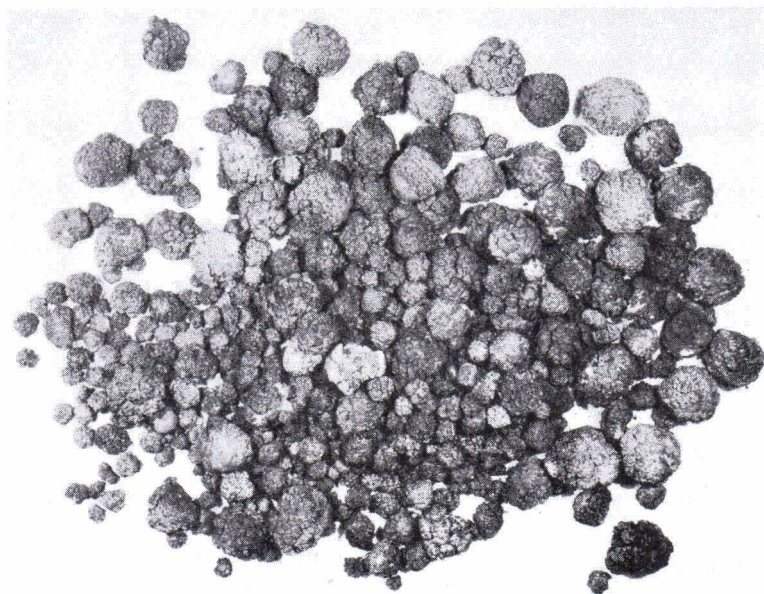
Merialueillamme tavattavat Fe-Mn-saostumat jakautuvat muodoltaan kolmeen pääryhmään: haulimalmeihin, kehämalmeihin ja levymalmeihin. Ehkä mielenkiintoisimpia sekä muotonsa että esiintymisensä kannalta ovat pyöreiksi »pallukoiksi» saostuneet haulimalmit. Toiseen ryhmään kuuluvat järvien raha- ja kilpimalmia (B. Aarnio, 1917) muistuttavat muodostumat. Näistä sekä kivien ympärille saostuneista »malmirenkaista» (ks. kuva 10 a—b) käytetään tässä esityksessä yleisnimitystä kehämalmi. Levymalmeihin luetaan Aarnion terminologian mukaiset sekä varsinaiset levymalmit että harkkomalmit.

Haulimalmi

Tähän ryhmään kuuluvat saostumat ovat muodoltaan pyöreitä ja pallomaisia (kuva 8). Kooltaan ne vaihtelevat muutaman millimetrin kokoisista hauleista halkaisijaltaan aina 2—3 cm:n kokoiisiin pallukoihin asti. Yleistäen voidaan sanoa, että mitä suurempi hauli, sitä enemmän se poikkeaa ihanteellisesta pallonmuodosta. Suuret yksilöt ovat useimmiten pinnaltaan muhkuraisia. Pienet saostumat sitävastoin ovat yleensä säännöllisen pyöreitä sekä pinnaltaan verrattain tasaisia.

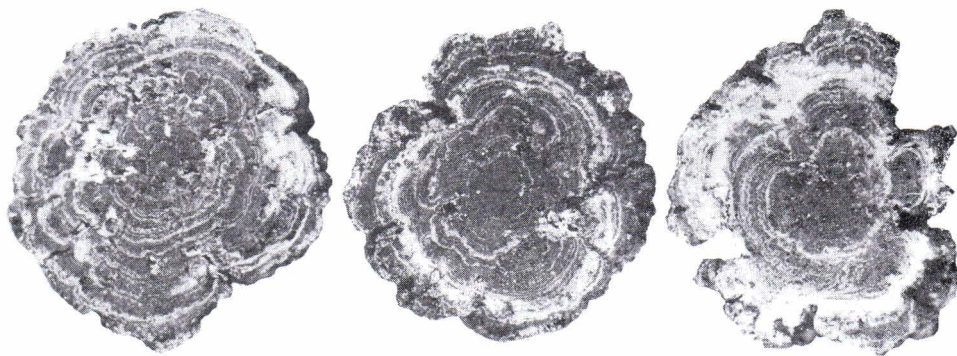
Halkaistussa haulissa näkyy selvä konsentrisen rakenne. Lupilla tarkasteltaessa havaitaan sen muodostuneen vuorottelevista tummanruskeista ja vaaleista, ruosteenpunaisista kehistä (kuva 9). Lisäksi on mainittava, ettei ainoassakaan halkaistussa malmiyksilössä voitu silmin havaita minkäänlaista saostumiskeskusta.

¹⁾ Preparaattien valmistukseen käytettiin Tammer-liimaa.



KUVA 8. Erikokoisia haulisaostumia näytteestä Ä 7. Kuva on 1/2 luonnoll. koosta.

FIG. 8. Round (pea-shaped) concretions from sample Ä 7 from the central part of the Bothnian Bay. 1/2 natural size.



KUVA 9. Halkaistuja haulisaostumia näytteestä Ä 7. 4× suurennus.

FIG. 9. Cross sections of round concretions from sample Ä 7. 4× natural size.

Erillisten kehien paksuus vaihtelee suuresti, mikä todennäköisesti osoittaa saostumisolosuhteiden vaihtelua. Vaaleat kehät ovat yleensä ohuempia kuin tummat. Erästä haulisaostumasta ($\varnothing$ n. 13 mm) voitiin laskea 60 ± 10 kehäparia, joiden keskimääräiseksi paksuudeksi saatiin 0.1 mm.

Kehien väriin tuntuvat vaikuttavan etupäässä rauta- ja mangaaniyhdisteet sekä vaihtelevissa määrin myös liukenematon aines (pääasiassa silikaatit, kuten kvartsi ja maasälpä). Kuten analyysit N:ot 8 ja 9 liitteessä 1 osoittavat, vaaleitten kehien rautapitoisuus on melko suuri, kun taas niiden sisältämä mangaanimäärä on suhteellisen pieni. Tummat kehät sen sijaan sisältävät runsaasti mangaania, jonka yhdisteiden tummanruskea väri voi peittää suurtenkin rautamäärien aiheuttaman punertavan sävyn. Värien harmaa sävy johtuu silikaateista.

Malmiaineksen värin ja kemiallisen koostumuksen välinen riippuvuus on verrattain selvä, nimenomaan verrattaessa eri näytteistä tehtyjen jauheiden sävyjä keskenään. Niinpä voitiin kemiallisia analyysejä varten jauhetuista näytteistä värin perusteella arvioida aikaisempiin tuloksiin vertaamalla malmiaineksen rauta-, mangaani- ja harmepitoisuudet lähes suuruusluokalleen oikein.

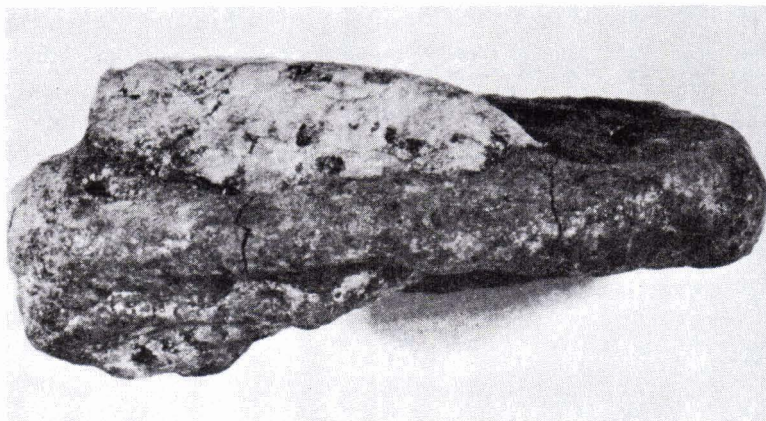
Kehämalmi

Tälle ryhmälle on ominaista saostumiskeskus eli koagulaatiosydän (B. Aarnio, 1917), jonka ympärille saostuminen on tapahtunut. Kehämalmiit ovat säännöllisesti muodostuneet jonkin pienen kiven, malmipalasan tai muun rakeen ympärille renkaaksi tai »vyöksi» (kuvat 10 a ja 10 b). Malmin muodostuminen saattaa usein olla niin voimakasta, että saostumiskeskus peittyy kokonaan (kuvat 11 a ja 11 b).

Kehämalmilla on luonteenomaisesti kupera yläpuoli ja suora tai kovera alapuoli. Yläpinnassa on usein lisäksi erikokoisia nystyröitä. Ne ovat todennäköisesti saostuneet malmiaineksessa olevien halkeamien ja reikien kautta alhaalta nousseista rauta- ja mangaanipitoisista liuoksista ja muistuttavat jossain määrin lähteen reunalla tavattavia sintterimuodostumia (kuvat 12 a ja 12 b). Malmiysilön alapinnassa voidaan usein nähdä tällaisten purkauskanavien suuaukot (m.m. kuvat 9 ja 10). Kehämalmiin poikkileikkauksessa havaitaan selvä konsentrisen rakenne, jota ilmentävät tummat ja vaaleat kehät kuten haulimalmeissakin. Kasvu on suuntautunut pääasiassa sivuille päin ja toisinaan nystyrämuodostuksen ansiosta myös ylöspäin (kuva 13).

Levyalmi

Pohjaa tasaisena kerroksena peittävä saostumakuori näyttää olevan melko yleinen Itämeren piirissä ja etenkin Pohjanlahdella. Paikoin sen on havaittu olevan verrattain yhtenäinen, joskin esiintymä useimmiten on jakaantunut pienemmiksi erilliseksi levyiksi.



KUVA 10 a. Sivukuva pienen graniittisen kiven ympärille saostuneesta kehä-
malmista (näytteestä N 3). $2.7\times$ suurennus.

FIG. 10 a. Side view of a ring-shaped concretion formed around a small granitic pebble
(sample N 3). $2.7\times$ natural size.



KUVA 10 b. Sama saostuma kuin edellisessä kuvassa ylhäältä nähtynä. Huomaa
toispuolisesti tapahtunut saostuminen, mikä johtunee pohjalla vallitsevan virran
pääsuunnasta.

FIG. 10 b. Top view of the same nodule as above. Note the asymmetric accretion of
concretionary material probably due to prevailing bottom currents.



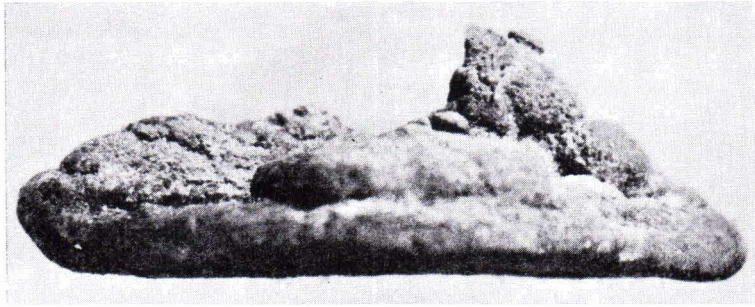
KUVA 11 a. Kehämalmia näytteestä Ä 31 kuvattuna ylhäältä. Pinnassa näkyvät nystyrät ovat ilmeisestikin saostuneet konkreetioissa olevia rakoja ja kanavia myöten alta tulevista rauta- ja mangaanipitoisista liuoksista. $\frac{3}{4}$ luonnoll. koosta.

FIG. 11 a. Flat, round (ring-shaped) concretions from sample Ä 31. The mammillary upper surfaces of the concretions are probably due to the precipitation of concretionary material from solutions of dissolved iron and manganese rising up through cavities and fissures in the nodule itself. $\frac{3}{4}$ of natural size.



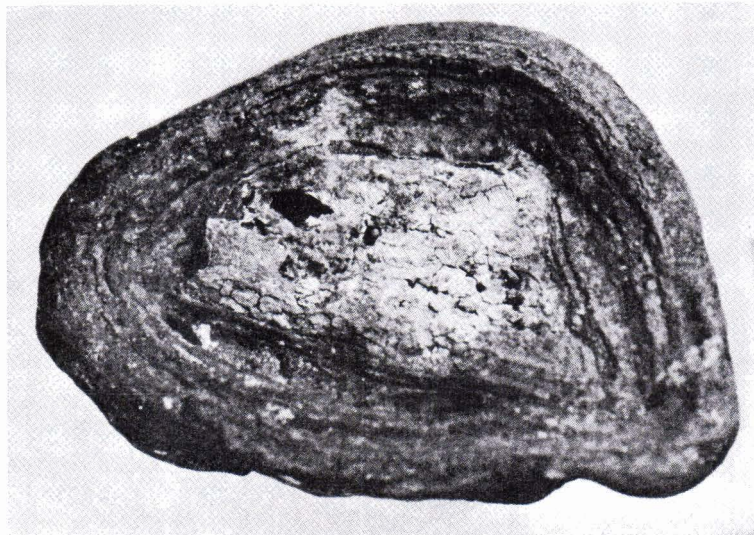
KUVA 11 b. Samat saostumat kuin edellisessä kuvassa alapuolelta nähtyinä. Malmiaineksen uudelleen liukeneminen on kovertanut alaosaa aiheuttaen paikoitellen jopa saostuman yläosaan johtavien kolojen ja kanavien muodostumisen.

FIG. 11. b. The undersides of the nodules from the previous picture are concave, accentuated by cavities and fissures due to dissolution of the primary concretionary material.



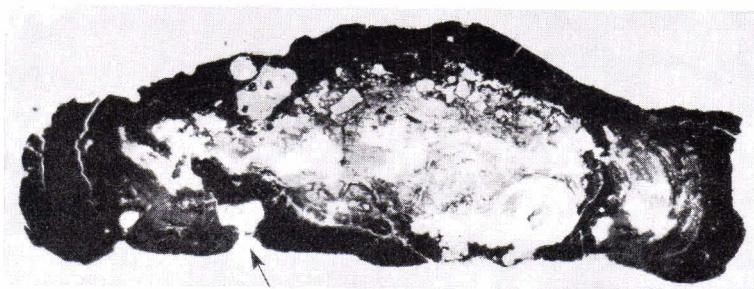
KUVA 12 a. Sivukuva kehämalmista, jossa ylössuuntautunut kasvu on nystyrämuodostuksen ansiosta erityisen selvä. Suurennus $1.3\times$.

FIG. 12 a. Side view of a concretion where the vertical growth is especially clear due to accretion of material rising to the upper surface along fissures in the concretion. $1.3\times$ natural size.



KUVA 12 b. Alakuva samasta saostumasta. Uudelleen liukeneminen ja syöpyminen on ollut verrattain voimakasta, mikä näkyy alaosan kovertumisena sekä lukuisina pieninä reikinä ja koloina (purkauskanavien suuaukkoina, ks. tekstiä s. 33).

FIG. 12 b. The same nodule as in the previous figure seen from underneath. Ionic iron and manganese diffuse up to the top of the concretion along cracks and fissures noticeable in the corroded undersurface.



Kuva 13. Ohuthieestä tehty valokuva, jossa näkyy kehämalmille tyypillinen etupäässä sivuillepäin suuntautunut kasvu. Tämä saostuma on sikäli erikoinen, että saostumiskeskus on muodostunut lukuisista kivisiruista ja mineraalirakeista eikä yhdestä kappaleesta kuten on yleensä asianlaita. Purkauskanavan ala-aukko on osoitettu nuolella (vrt. kuvia 12 ja 13). $3,5\times$ suurennus.

FIG. 13. A thin section showing the cross sectional structure of a ring-shaped concretion. This sample is rather unusual in that the nucleus instead of being one compact particle is made up of small mineral and rock fragments. The arrow points at the lower opening of a fissure along which iron and manganese in solution may diffuse to top of the concretion. $3.5\times$ natural size.



Kuva 14. Alunperin pohjaa tasaisena kerroksena peittävä, rakenteeltaan kerroksellinen levymalmi (näyte S 4 Perämeren eteläosassa) on pehmeytensä takia särkynyt näytteen otossa. Luonnoll. kokoa.

FIG. 14. The sea floor at station S 4 in the Bothnian Bay, was covered by a uniform crust of concretionary material exhibiting a marked layered structure. The material is very soft due to large quantities of detritus and has broken down into small fragments in the course of sampling. Natural size.

Levymäinen merimalmi on yleensä rakenteeltaan kerroksellista, joskus kerrallista. Niissä esiintyy tummia ja vaaleita kerroksia kuten hauli- ja kehämalmieissakin. Koska levymalmit eivät sisällä juuri lainkaan mangaania (vrt. liite 1), värierot eivät johdu eri metallipitoisuuden vaihteluista kuten edellisissä ryhmissä, vaan pääasiallisesti epäpuhtautena olevien mineraalirakeiden ja muiden lieteainesten määrästä. Eri kerrosten paksuudet vaihtelevat noin yhdestä millimetristä sen murto-osiin. Levyjen kokonaispaksuus vaihtelee yleensä välillä 2—10 mm, ja esimerkiksi 15 mm:n paksuinen kappale on jo harvinaisuus. Poikkeuksen muodostavat paksut, usein epämääräisen muotoisiksi syöpyneet ja ilmeisesti Aarnion (1917) harkkomalmeja vastaavat levymalmit, jotka ensimmäisen löytöpaikkansa mukaan (Korsön kello, Vaasan ulkosaaristossa) on ristitty Korsö-tyyppisiksi. Eräin paikoin on tavattu peräti toistakymmentä senttimetriä paksuja Korsö-tyyppisiä levymalmiyksilöitä.

Levyosaostumien aines on yleensä kovaa, joskin on tavattu myös täysin multa- maisia muodostumia (kuva 14). Pehmeissä näytteissä on hienojakoisen orgaanisen ja epäorgaanisen lietteen osuus yleensä suuri. Kovissa levymalmeissa on epäpuhtautena pääasiassa verrattain karkeita mineraalihiukkasia.

Pohjaa tasaisena kerroksena peittävä malmikuori saattaa liukenemisen tai muiden ulkoisten voimien, kuten merivirtojen vaikutuksesta särkyä ja kasautua yhteen. Kuvassa 15 näkyy, että alun perin ohuehko yhtenäinen saostumakerros on särkynyt pienehköiksi levyiksi. Sen alla olevista sedimenteistä diffundoituvan raudan ja mangaanin (Hartman, 1964) vaikutuksesta erilliset levyt ovat kasvaneet yhteen muodoltaan epämääräiseksi kasaumaksi. Myös kehämalmintapaista, sivuillepäin tapahtuvaa kasvua on havaittavissa monissa särkyneissä levyosaostumissa (kuva 16). Poikkileikkauksessa on tällaisella reunakasvulla kaunis lustomainen rakenne. Toisinaan alaviistoon suuntautuneen sivukasvun ansiosta malmiyksilöt muistuttavat nuringpäin olevaa lautasta.

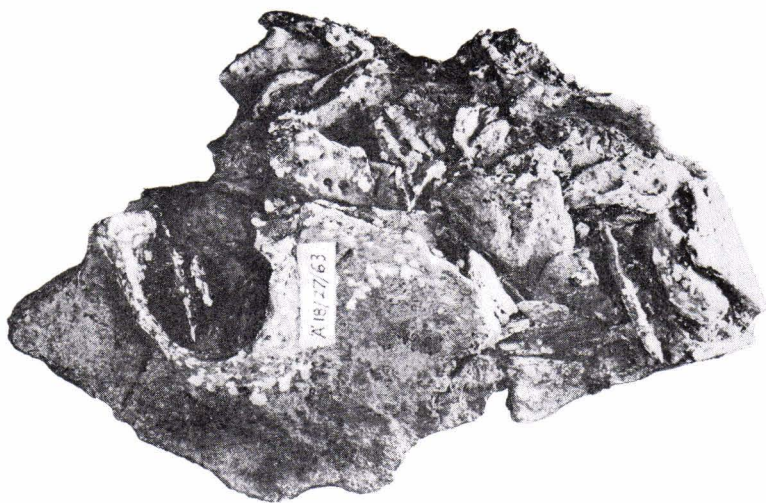
Vaikka levymalmit ovat yleensä sekä ala- että yläpinnaltaan verrattain tasaisia, voi niissä toisinaan tavata myös nystyräkirakenteita purkauskanavineen (vrt. kehämalmi sivulla 33).

Merimalmien kemiallinen koostumus

Rauta ja mangaani

Merimalmin pääkomponenttien määrittämiseksi analysoitiin 52:sta näytteestä (kuva 17) kokonaisrauta ja kokonaismangaani sekä muutamista näytteistä myös liukenemattoman aineksen osuus. Tulokset on merkitty liitteeseen 1.

Sekä rauta- että mangaanipitoisuuksissa voidaan havaita suuria vaihteluja. Verrattaessa analyysituloksia järvimalmien ja valtamerien mangaanimyhkyröiden rauta- ja mangaanimääriin havaitaan niissä vastaavia vaihteluja. Tätä valaisee taulukko 5, johon on merkitty järvimalmien, valtamerien mangaanimyhkyröiden sekä tutkimuksen kohteena olevien merimalmien rauta- ja mangaanipitoisuuksien minimi-



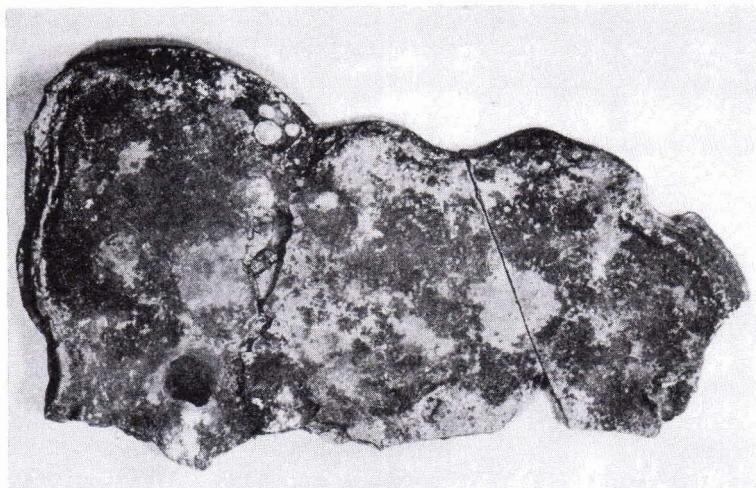
KUVA 15 a. Särkyneistä merimalmlevyistä yhteenkasvettunut suuri saostumakappale. 1/3 luonnoll. koosta.

FIG. 15 a. Fragmentary slabs and crusts of concretionary material have grown together to form the pictured aggregate. 1/3 natural size.



KUVA 15 b. Saman levymalmin alapuoli, jossa liukenemisen ja uudelleen-saostumisen merkit ovat erityisen selvät.

FIG. 15 b. The underpart of the same aggregate as in the previous figure. Partial solution and reprecipitation is clearly visible.



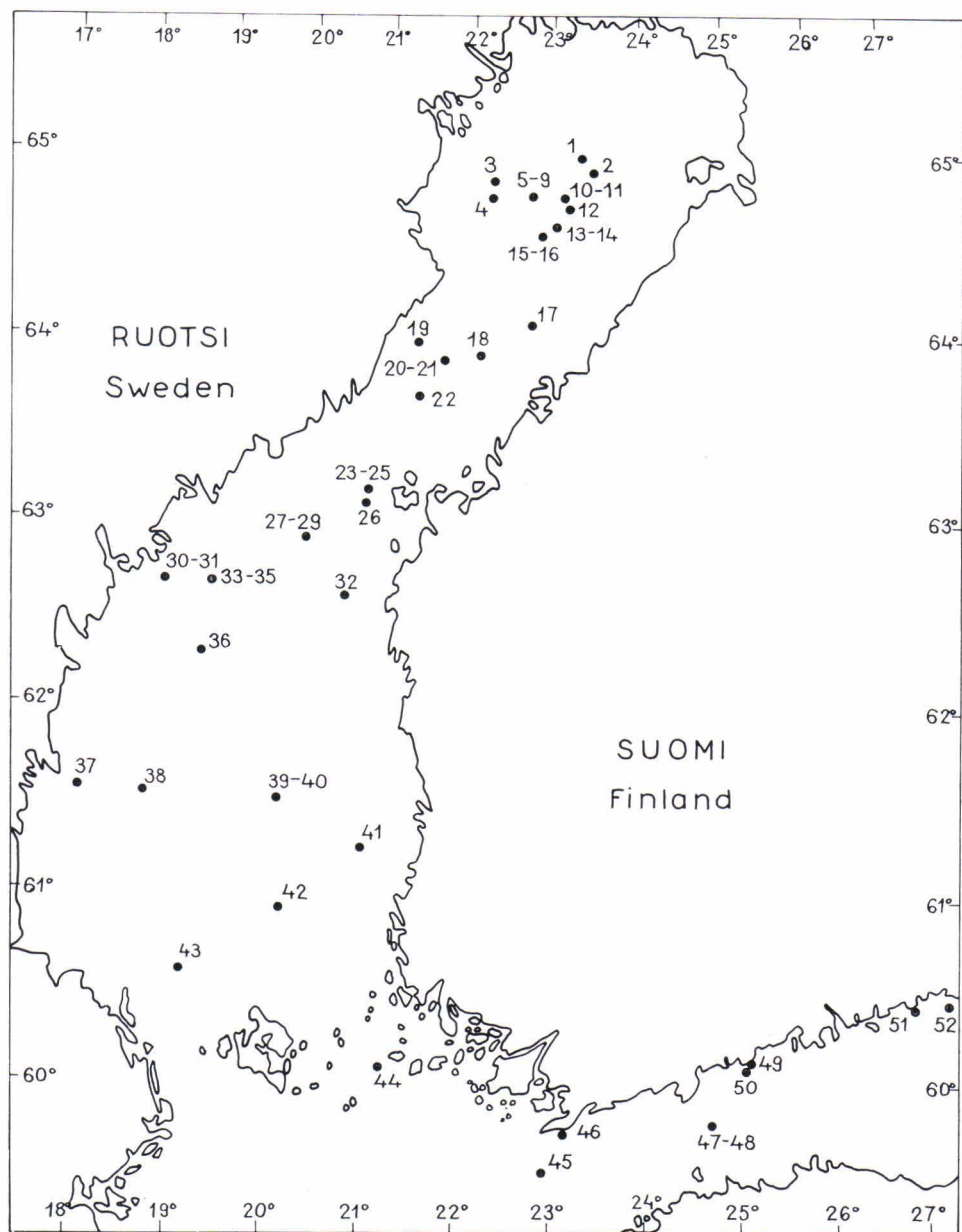
KUVA 16. Levymalmi, joka on alkanut kasvaa kehämalmin tapaan reunoiltaan sivuillepäin. 3/4 luonnoll. koosta.

FIG. 16. A flat concretion with a marked lateral growth similar to that of ring-shaped concretions. 3/4 natural size.

maksimi- ja keskiarvomäärät. Havaitaan, että merimalmit muistuttavat mangaanimääriltään melko läheisesti järvimalmeja. Rautapitoisuuksiltaan merimalmit sen sijaan ovat enemmän valtamerien mangaanimyhkyjen kaltaisia.

Tällainen keskimääräisiin metallipitoisuuksiin perustuva vertailu saattaa kuitenkin olla harhaanjohtava, koska, kuten liitteestä 1 voidaan havaita, eri malmityyppien suhteelliset määrät vaikuttavat siihen ratkaisevasti. Levymalmit sisältävät keskimäärin vähemmän rautaa kuin muut tyypit eikä mangaania ole kuin enintään muutama prosentti. Stapffin, Aschanin ja Aarnion julkaisuissa, joista taulukossa 5 olevat järvimalmien analyysiarvot on otettu, ei eri malmityyppejä ole eritelty. Valtamerien mangaanimyhkyt voitaneen parhaiten rinnastaa Itämeren piirin hauli- ja kehämalmeihin. Jos nämä seikat huomioonottaen vertaamme makean veden (järvimalmit), murtoveden (merimalmit) ja suolaisen veden (valtamerien mangaanimyhkyt) vastaavia Fe-Mn-saostumia keskenään, havaitaan, että rauta- ja mangaanipitoisuuksiensa perusteella Itämeren merimalmit edustavat molempien muiden muunnosten välimuotoa.

Kun liitteessä 1 annetut analyysiarvot sijoitetaan koordinaatistoon, jossa abskisalle on merkitty mangaanimäärät ($\text{MnO } \%$) ja ordinaatille rautamäärät ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \%$), saadaan kuvan 18 esittämä pistejakautuma. Siinä haulimalmit, kehämalmit ja levymalmit on merkitty eri symboleilla.



KUVA 17. Merimalminäytteet, joista on tehty kemiallisia määrittäyksiä. Merkinnot vastaavat liitteessä 1 ensimmäisessä sarakkeessa olevaa numerointia.

FIG. 17. A map showing the sampling sites of the concretions chosen for chemical analyses. The numbering refers to appendix 1.

TAULUKKO 5
Keskimääräiset rauta- ja mangaanimäärät järvi- ja merimalmeissa

TABLE 5
Concentration of iron and manganese in lacustrine ores and in nodules from the marine environment.

	Järvimalmit ¹⁾ <i>Lacustrine ores</i>		Valtamerimalmit ²⁾ <i>Oceanic nodules</i>		Itämeren merimalmit ³⁾ <i>Baltic concretions</i>	
	painoprosentteina				<i>weight percentages</i>	
	Fe ₂ O ₃	MnO	Fe ₂ O ₃	MnO	Fe ₂ O ₃	MnO
minimi — <i>minimum</i>	24.2	1.0	6.5	9.3	18.1	0.006
maksimi — <i>maximum</i>	71.3	26.6	42.0	51.5	53.2	23.5
keskiarvo — <i>average</i>	53.9	9.0	24.3	25.8	30.8	8.9
MnO Fe ₂ O ₃	0.09		1.06		0.29	

¹⁾ taulukon 1 (s. 6) mukaan. *According to table 1, page 6.*

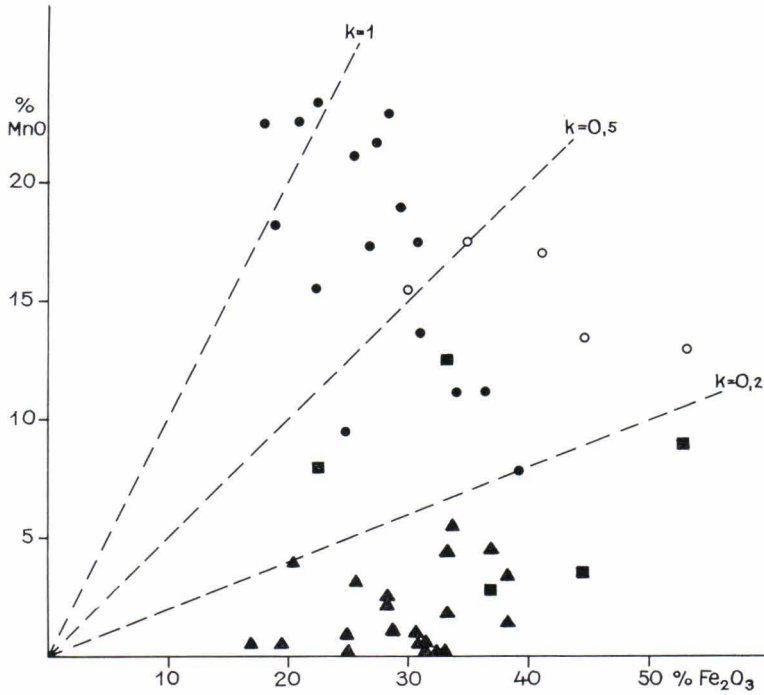
²⁾ taulukon 3 (s. 9) mukaan. *According to table 3, page 9.*

³⁾ liitteen 1 mukaan (MnO₂ on muunnettu MnO:ksi)
According to Appendix 1. (the MnO₂ has been recalculated as MnO)

Levyalmien vähäinen mangaanipitoisuus näkyy kuviossa varsin selvästi kolmioiden sijoittumisena suhdetta $\text{MnO/Fe}_2\text{O}_3 = 1/5$ ($k = 0.2$) kuvaavan janan alapuolella olevaan kenttään. Sen yläpuolelle sijoittuvat kehämalmit sekä ennen kaikkea haulimalmit. Kehämalmit edustavat kasvuolosuhteittensa ansiosta puhtainta malminainesta; ts. saostumiskeskusta lukuunottamatta on silikaattien ym. epäpuhtauksien määrä varsinaisessa saostumassa verrattain pieni (vrt. liukenematon aines, liite 1).

Pääosa haulimalmeista on sijoittunut suhdetta $\text{MnO/Fe}_2\text{O}_3 = 1/2$ kuvaavan janan ($k = 0.5$) yläpuolelle. Ne sisältävät toisin sanoen verrattain runsaasti mangaania, eräät jopa enemmän mangaania kuin rautaa ($k > 1$). Janan alapuolelle ($k < 0.5$) jäävistä viidestä haulimalminäytteestä kolme edustavat kooltaan poikkeuksellisen pieniä ($\varnothing$ alle 2 mm) hauleja, joten niissä on malminmuodostuminen vasta alkuvaiheessa.

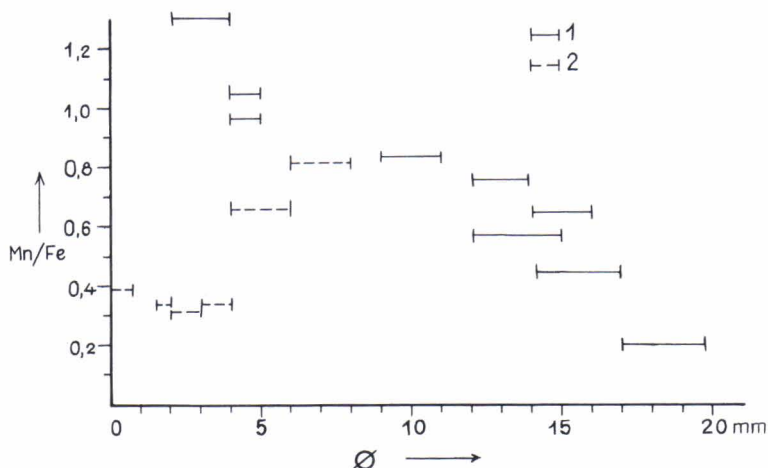
Haulimalmien analyysiarvoja lähemmin tarkasteltaessa havaitaan, että mangaani/rauta-suhde vaihtelee haulin koon mukaan. Kuvan 19 osoittama diagrammi havainnollistaa tätä asiaa. Siinä haulin halkaisija on merkitty abskissalle ja mangaani/rauta-suhde ordinaatille. Haulin halkaisijan ja mangaani/rauta-suhteen välillä voidaan todeta selvä riippuvuus. Tämä riippuvuus näyttää lisäksi olevan erilainen Perämeren ja Selkämeren haulimalmeilla. Kuvan mukaan on Perämeren haulimalmin mangaani/rauta-suhde sitä pienempi, mitä suurempi halkaisija on. Esimerkiksi 2—4 mm:n hauleilla suhde on 1.3, kun taas 16—20 mm:n haulimalmeilla se putoaa arvoon 0.2. Havaittu jakautuminen on todennäköisesti reaalinen, sillä tuntuu epätodennäköiseltä, että analyysiarvojen sijoittuminen saman suoran läheisyyteen johdaisi pelkästä sattumasta.



KUVA 18. Merimalminäytteiden sijoittuminen xy-koordinaatistoon niiden rauta- ja mangaanipitoisuuksien funktiona. Eri malmityypit on kuvattu eri symboleilla: mustat kolmiot (▲) = levymalmia; valkoiset ympyrät (○) = kehämalmia; mustat ympyrät (●) = haulimalmia; ja mustat neliöt (■) = särkynyttä levymalmia, jonka kasvu on jatkunut sivuillepäin renkaan ja ylöspäin nystyröiden muodossa.

FIG. 18. Baltic concretions plotted as functions of their iron and manganese concentrations. The concretions are marked according to type with different symbols: black triangles (▲) = flat concretions (slabs and crusts); white circles (○) = ring-shaped concretions; black circles (●) = spherical (round) concretions; and black squares (■) = fragmentary flat concretions that have continued their growth laterally in the form of a ring and vertically as a mammillated surface. The diagram shows a definite correlation between iron and manganese concentration and type of concretion.

Vaikkakin Selkämereltä on vähemmän tutkittuja näytteitä kuin Perämereltä, nekin viittaavat halkaisijan ja mangaani/rauta-suhteen keskinäiseen riippuvuuteen, joskaan eivät yhtä selvästi. Suhde näyttää kuitenkin kasvavan halkaisijan kasvaessa eikä pienenevän, kuten Perämeren näytteissä. Riittämättömän aineiston takia ei ilmiötä voida kuitenkaan tässä yhteydessä tarkemmin selvittää.



KUVA 19. Haulimalminäytteiden sijoittuminen xy-koordinaatistoon, jossa abskissalle on merkitty kyseisen haulin halkaisija ja ordinaatille mangaani/rauta-suhde. ($\text{MnO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$). 1. näytteet Perämereltä; 2. näytteet Selkämereltä (vrt. tekstiä s. 42).

FIG. 19. Diagram showing the relations between the manganese/iron ratio ($\text{MnO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$) and the size (diameter) of round concretions. The manganese/iron ratio in samples from the Bothnian Bay (1) is inversely proportional to the size of the concretion. Samples from the Bothnian Sea (2) seem to exhibit a contrary relation.

Fosfori

Vaikka fosforin esiintyminen järvi- ja merimalmeissa on ollut yleisesti tiedossa, ei sen ja raudan tai mangaanin väliseen suhteeseen ole kiinnitetty kovinkaan paljon huomiota. On kuitenkin ilmeistä, että fosfori liittyy jossain määrin raudan ja mangaanin kulkeutumiseen ja saostumiseen järvi- ja merimalmeiksi. Hutchinson (1957) on todennut, että rauta saattaa esiintyä järvivedessä (voitaneen laajentaa käsittämään myös Itämeren murtovettä) suspendoituneena erittäin niukkaliukoisena ferrifosfaattina. Sitä voi muodostua ferrohdyksidin hapettuuessa liuenneen fosforin läsnäollessa. Veteen suspendoitunut ferrifosfaatti vaipuu hiljalleen pohjaan, jossa se saattaa ottaa osaa järvi- tai merimalmin muodostukseen. Neliarvoisen mangaanin esiintyminen vedessä edistää Hutchinsonin mukaan ferroionin hapettumista ja saostumista ferrihdyksidina ferrifosfaatin kustannuksella. Tällöin ei pohjalla mahdollisesti muodostuva malmi voi rikastua fosforin suhteen.

Hutchinsonin (1957) havainnoista voidaan tehdä se johtopäätös, että mangaanin saostuessa malmin pinnalle ei samanaikaisesti mahdollisesti saostuva rauta voi esiintyä fosfaattina, vaan ainoastaan hdyksidina, ts. mitä enemmän mangaania saostuu merimalmiin, sitä pienempi sen fosforipitoisuus voi olla. Fe-Mn-saostumista tehdyt analyysit näyttävätkin tukevan tätä ajatusta (taulukko 6).

TAULUKKO 6

Fosfori- ja vesimäärät sekä hehkutushäviöt eräissä merimalminäytteissä.

TABLE 6

Phosphorus and water contents and loss on ignition in Fe-Mn-concretions.

Anal. ¹⁾ N:o	Näyte Sample N:o	Fe ₂ O ₃	MnO	P ₂ O ₅	H ₂ O+	Hehk. häviö Loss on ign.	Org. aines Org. matter	$\frac{P_2O_5}{Fe_2O_3}$
		(prosentteissa kuivapainosta/percentages on dry weight basis)						
14	CHH	38.2	3.5	6.4	10.0	12.9	2.9	0.168
20	S 3	30.0	15.5	4.0	12.3	14.4	2.1	0.133
7	Ä 7	26.9	17.3	3.3	8.5	13.3	4.8	0.123
5	Ä 7	22.5	23.5	2.5	10.1	14.8	4.7	0.111

¹⁾ numerointi liittyy liitteeseen 1. *Refers to the numbering in Appendix 1.*

TAULUKKO 7

Fosforipitoisuuksia vesissä ja rauta-mangaani-saostumissa.

TABLE 7

Phosphorus in natural waters and iron-manganese concretions.

	minimi minimum	maksimi maximum % P ₂ O ₅	keskiarvo average	lähde reference
Järvimalmit — <i>Lacustrine ores</i> .	0.00	2.08	0.28	B. Aarnio, 1917
Järvimalmit — <i>Lacustrine ores</i> .	0.45	1.6	0.94	J. Aschan, 1906
Merimalmit (Atlantti) — <i>Manganese nodules (Atlantic)</i>	0.13	1.19	0.57	J. L. Mero, 1965
Merimalmi (Tyyni meri) — <i>Manganese nodules (Pacific)</i>	0.09	1.97	0.63	»
Merimalmit (Itämeri) — <i>Fe-Mn-concretions (Baltic)</i>	2.5	6.4	4.1	Taulukko/table 7
Järvivesi — <i>Lake water</i>	0.005—0.023 ¹⁾			G. E. Hutchinson, 1957
Merivesi — <i>Sea water</i>	0.009—0.037 ¹⁾			V. M. Goldschmidt, 1954

¹⁾ prosentteina fosforia (P). *Percent phosphorus (P).*

Manheim (1961) antaa semikvantitatiivisen analyysin perusteella erään Öölannin itäpuolelta saadun merimalminäytteen fosforipitoisuudeksi 0.1—1.0 % P, joka fosforipentoksidiä muunnettuna on 0.23—2.3 %. Taulukossa 7 annettuja arvoja tarkasteltaessa kiintyykin huomio merimalmin poikkeuksellisen korkeaan fosforipitoisuuteen sekä järvimalmeihin että mangaanimyhkyihin verrattuna.

Rikki

Neljästä merimalminäytteestä ei käytetyn analyysimenetelmän (saostaminen sulfaattina) tarkkuuden puitteissa löydetty rikkiä. Tämä on merkinä siitä, ettei näiden merimalmien muodostuksen aikana ympäröivän veden fysikokemiallisissa olosuhteissa ole ollut selviä pelkistäviä vaiheita.

Vesi ja hehkutushäviö

Taulukossa 6 mainitut vesipitoisuudet (H_2O+) määrettiin $110^{\circ}C$:ssa kuivatuista merimalminäytteistä Penfield-menetelmällä. Samalla saatiin myös hehkutushäviö. Vähentämällä siitä hehkutuksessa vapautuneen veden määrä, saatiin arvo, joka karkeasti osoittaa näytteen sisältämän orgaanisen aineksen osuuden (Silfverberg, 1957).

Hehkutuksessa vapautuu yleensä vesipitoisten mineraalien hilaveden ohella myös orgaanisen aineksen palamistuotteena vaihteleva määrä vettä aineksen laadusta riippuen. Taulukossa 6 mainitut orgaanisen aineksen määrät ovat ilmeisestikin hieman liian pienet. Virheen suuruutta ei kuitenkaan voida arvioida, sillä merimalmissa esiintyvän orgaanisen komponentin laatua ei tunneta eikä näin ollen palaessa vapautuneen veden määrää voida laskea. Tarkasteltaessa taulukossa 6 olevia orgaanisen aineksen arvoja havaitaan, että kahdessa ensimmäisessä analyysissä ne ovat selvästi pienemmät (No. 14, 2.9 %: No. 20, 2.8 %) kuin kahdessa viimeisessä analyysissä (No. 7, 4.8 %: No. 5, 4.7 %). Tämä on luonnollista, sillä No. 14 edustaa levymalmia ja No. 20 kilpimalmia. Molemmat esiintyivät hiekka- ja sorapohjalla, jossa orgaanisen aineksen määrä on alhainen (Gripenberg, 1934). Analyysit 7 ja 5 on tehty haulimalmeista, joiden esiintymisympäristöä luonnehtii nimenomaan pehmeä biogeenista ainesta sisältävä liejusavipohja (H. Ignatius, 1964).

Hivenalkuaineet

Kymmenestä merimalminäytteestä on määritetty hivenalkuaineet (taulukko 8). Näytteiden ottoapaikat on merkitty karttaan kuvassa 17. Vertailun vuoksi on taulukoon 8 otettu Meron (1965) julkaisemat Ison valtameren mangaanimyhkyröiden vastaavien alkuaineiden keskimääräiset pitoisuudet.

Sekä Itämeren merimalmeissa että niiden valtamerisissä vastineissa on sinkkiä ja molybdeeniä lähes yhtä paljon. Sen sijaan mm. kuparia, nikkeliä ja kobolttia on Itämeren näytteissä vähemmän. Kokonaisuutena ottaen voidaankin sanoa, että Itämeren merimalminäytteiden hivenalkuainepitoisuudet ovat pienemmät kuin vastaavien valtamerisaostumien. Myös Manheim (1961) on päätenyt samaan tulokseen.

Kuten jo aikaisemmin todettiin, merimalmien rauta- ja mangaanipitoisuuksissa on verraten suuria vaihteluja. Ne näkyvät myös taulukossa 8. Esimerkiksi analyysin 3 edustamassa näytteessä (CIV) on 25 % Fe_2O_3 ja 0.25 % MnO eli yhteensä 25.25 % merimalmin kokonaispainosta, kun taas analyysissa 10 (Ä31) vastaava kokonais-

TAULUKKO 8
Rauta-mangaani-saostumien hivenalkuainepitoisuudet.¹⁾

TABLE 8
Concentrations of certain minor constituents in iron-manganese nodules.¹⁾

N:o	Anal. ²⁾ N:o	Painoprosentteina weight percentages											Näyte Sample N:o
		Fe ₂ O ₃	MnO	Cu	Pb	Zn	Mo	Ni	Co	Sr	V	Cr	
1	3	18.1	22.5	0.017	0.006	0.050	0.060	0.074	0.017	0.040	0.012	0.0034	F12A
2	6	25.6	21.2	0.014	0.003	0.035	0.058	0.063	0.015	0.043	0.014	0.0027	Ä 7
3	10	25.0	0.25	0.003	0.003	0.020	0.001	0.007	0.005	0.022	0.011	0.0044	C IV
4	11	31.2	13.7	0.007	0.002	0.025	0.039	0.029	0.013	0.041	0.012	0.0033	C IV
5	34	32.8	10.7	0.011	0.010	0.035	0.037	0.045	0.024	0.026	0.013	0.0031	F 23
6	36	29.4	19.0	0.019	0.011	0.022	0.047	0.053	0.036	0.047	0.018	0.0030	5/56
7	39—40.	32.2	17.1	0.009	0.004	0.035	0.047	0.025	0.020	0.047	0.012	0.0026	6/56
8	43	42.3	3.5	0.005	0.006	0.027	0.004	0.011	0.008	0.030	0.019	0.0050	2 A
9	45	22.5	15.5	0.009	0.014	0.060	0.041	0.032	0.032	0.020	0.015	0.0030	F58A
10	52	53.2	13.0	0.003	0.003	0.021	0.022	0.021	0.010	0.060	0.019	0.0021	Ä 31
		40.1	31.3	0.53	0.090	0.047	0.052	0.99	0.35	0.081	0.054	0.0010	Mero ³⁾

¹⁾ Spektr. analyysit Rc 375—384/64, levyt 96—99/64 suorittanut A. Löfgren (Geologinen tutkimuslaitos). *Spectr. analyses Rc 375—384/64, plates 96—99/64, made by A. Löfgren (Geological Survey of Finland)*

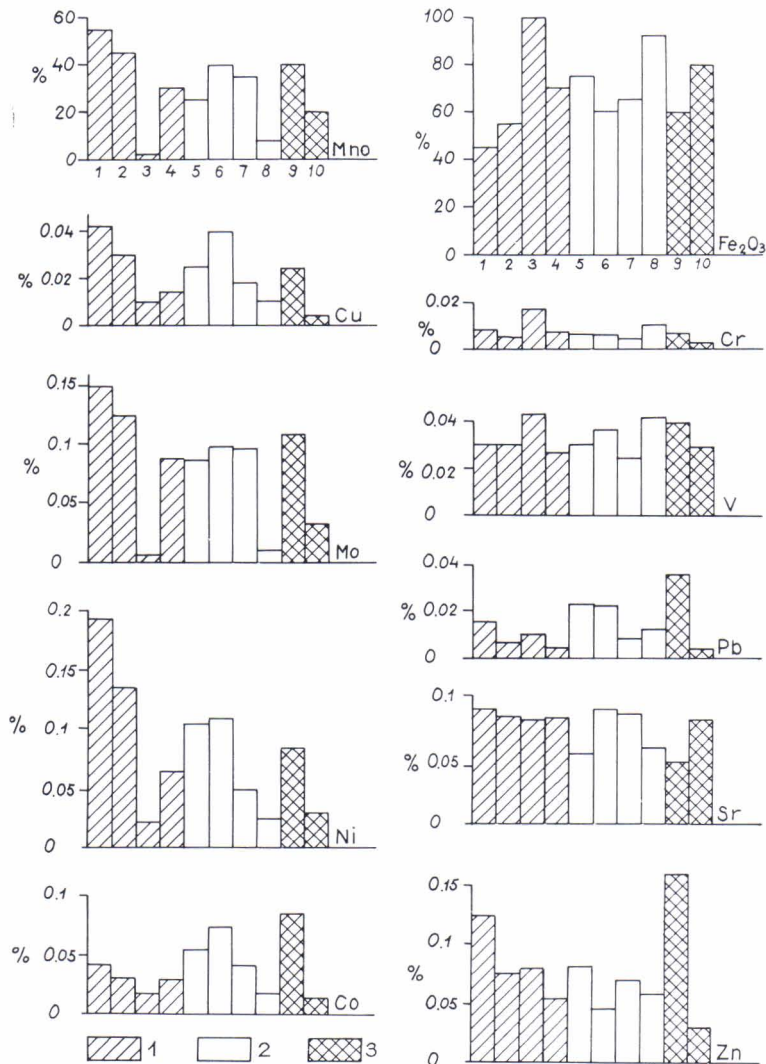
²⁾ Numerointi liittyy liitteeseen 1 ja karttaan sivulla 41. *The numbering refers to Appendix 1 and to the map in fig. 17 page 41.*

³⁾ Ison Valtameren mangaanimyhkyröiden hivenalkuainepitoisuudet J. L. Meron (1965) mukaan (vrt. taulukko 2 sivulla 8). *Minor constituents in manganese nodules from the Pacific Ocean according to J. L. Mero (1965) (cf. table 2 page 8).*

määrä on 66.2 %. Koska hivenalkuaineet ovat Meron (1965) mukaan sitoutuneet raudan ja mangaanin oksihydraatteihin ja, jotta eri näytteiden hivenalkuainemäärät olisivat keskenään vertailukelpoisia ja niiden suhteet varsinaiseen malminainekseen kävisivät lisäksi paremmin ilmi, on kaikki analyysiarvot taulukossa 8 muunnettu suhteessa siten, että kunkin näytteen raudan ja mangaanin (ja hivenalkuaineiden) summaksi saatiin 100 %. Näin muunnetuista analyysiarvoista laadittiin kuvassa 20 esitetyt pylväsdiagrammit. Kuparin, molybdeenin, nikkelin ja koboltin määrissä sekä myös sinkin ja lyijyn määrissä on eri näytteiden kesken melkoisia eroja. Sen sijaan vanadiinin ja strontiumin määrät vaihtelevat verrattain ahtaissa rajoissa.

Eri näytteiden mangaanimäärissä esiintyvät vaihtelut kuvastuvat etenkin molybdeenipitoisuuksien vastaavanlaisina heilahteluina. Sama riippuvuus, joskin epäselvemmin, näyttää vallitsevan myös nikkelin ja koboltin kohdalla.

Todennäköinen selitys edellähavaitulle ilmiölle on mangaanin oksihydraattien kyyvyssä adsorboida pinnalleen tiettyjä vedessä liuenneena olevia ioneja, kuten esim. juuri molybdeeniä, nikkeliä ja kobolttia. Goldbergin (1954) tutkimusten mukaan tämä pätee ainakin valtamerien mangaanimyhkyjen kohdalla. Muiden alkuaineiden suhteen ei vastaavaa riippuvuutta voida havaita, tai se on niin epäselvä, ettei niukka aineisto riitä johtopäätöksiin.



KUVA 20. Rauta-mangaani-saostumien hivenalkuainepitoisuudet varsinaisessa malmai-neksessa ($\text{MnO \%} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \% = 100 \%$). Patsaitten numerointi liittyy taulukkoon 8. Näytteet ovat peräisin eri merialueilta: Perämeri (1), Selkämeri (2) ja Suomenlahti (3).

FIG. 20. Minor constituents in Baltic concretions calculated on a pure ore-basis ($\text{MnO \%} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \% = 100 \%$). The numbering of the columns refers to table 8. Some of the elements e.g. copper and molybdenum clearly reflect variations of manganese concentrations in different samples, others seem to be related to iron e.g. chromium and vanadium, while still others seem to have no relation with the main constituents. Samples from different marine areas: 1. Bothnian Bay, 2. Bothnian Sea and 3. Gulf of Finland.

Merimalmin mineraalit

DTA- ja TGA-tulosten tulkinta

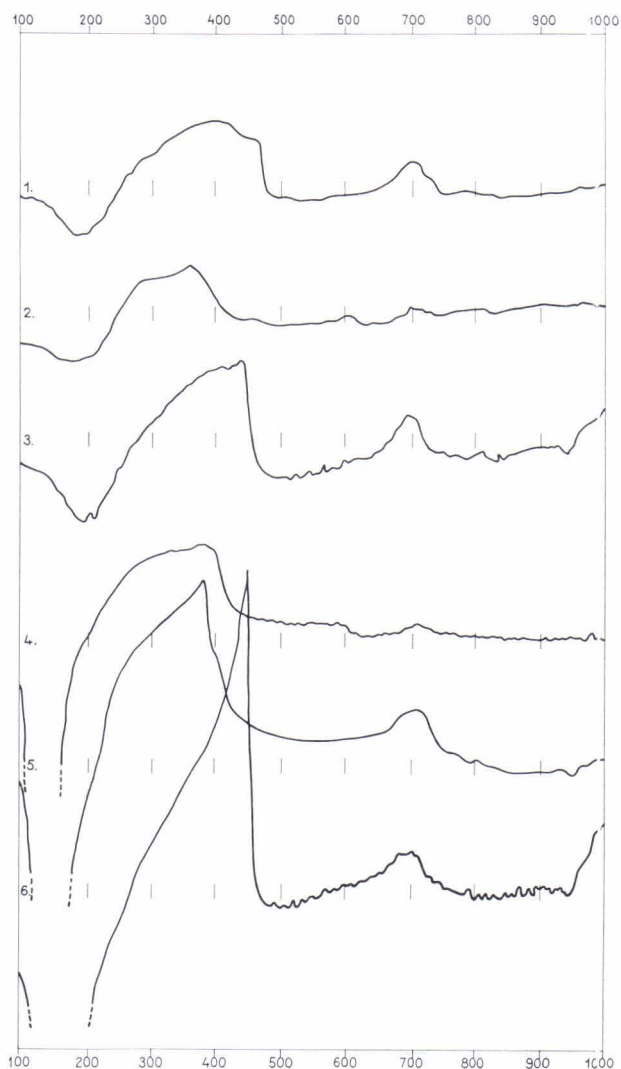
Kolmesta kahdella eri tavalla kuivatusta merimalminäytteestä saadut DTA-käyrät on esitetty kuvassa 21. Käyrät ovat verrattain samanlaiset. Jokaisessa on 100—200°C:n välillä voimakas endoterminen »piikki» (etenkin kuivaamattomissa näytteissä), jota seuraa 250—450°C:n kohdalla asymmetrinen eksoterminen huippu. Myös eksoterminen reaktio 700°C:ssa näkyy kaikissa käyrissä verrattain selvänä.

Ensimmäinen terminen tapahtuma 100—200°C:ssa johtuu adsorptioveden poistumisesta (Kulp ja Trites, 1951). Se ilmenee yli kahdenkymmenen prosentin painohäviönä termovaakamäärityksissä (kuva 22). Uunikuivatuista näytteistä saaduissa DTA-käyrissä piikki jäi nimittäin veden vähyyden johdosta varsin pieneksi (kuva 19, kolme ylintä käyrää). Adsorptioveden poistumista seuraa tapahtumiltaan vaikeammin tulkittava asymmetrinen eksoterminen reaktio. Merimalmien sisältämän orgaanisen aineksen palaminen saattaa aiheuttaa k.o. reaktion. Tätä tulkintaa tukee Ljunggrenin (1955 b) havainnot suo- ja järvimalmien sisältämän orgaanisen aineksen palamisesta juuri 300—400°C:n tienoilla. Toisaalta merimalminäytteistä saatujen DTA-käyrien p.o. »piikki» on sitä korkeampi, mitä suurempi näytteen rautapitoisuus on (Ä31, 53 % Fe_2O_3 ; CIII, 31 % Fe_2O_3 ; ja F12A, 18 % Fe_2O_3). Tämä, kuten myös uunikuivauksen seurauksena näkyvä reaktiovoimakkuuden pieneneminen (»piikin» madaltuminen), on vaikea yhdistää palamisprosessiin, ts. on todennäköistä, ettei DTA-käyrien 250—450°C:n kohdalla oleva voimakas eksoterminen »piikki» johdukaan yksinomaan orgaanisen aineksen palamisesta.

Järvimalmeista ja valtamerien mangaanimyhkyistä saatujen tulosten perusteella tuntuisi todennäköiseltä, että myös merimalmit olisivat muodostuneet raudan ja mangaanin oksihydraateista, esimerkiksi götiitistä ja manganiitista (Ljunggren, 1955 b; Mero, 1965). Kuvassa 21 ei kuitenkaan voida 250—450°C:n lämpötila alueella havaita götiitille ja manganiitille tyypillistä hilan hajoamista ja siihen liittyvää dehydraatiosta johtuvaa endotermistä reaktiota (kuvat 23 ja 24).

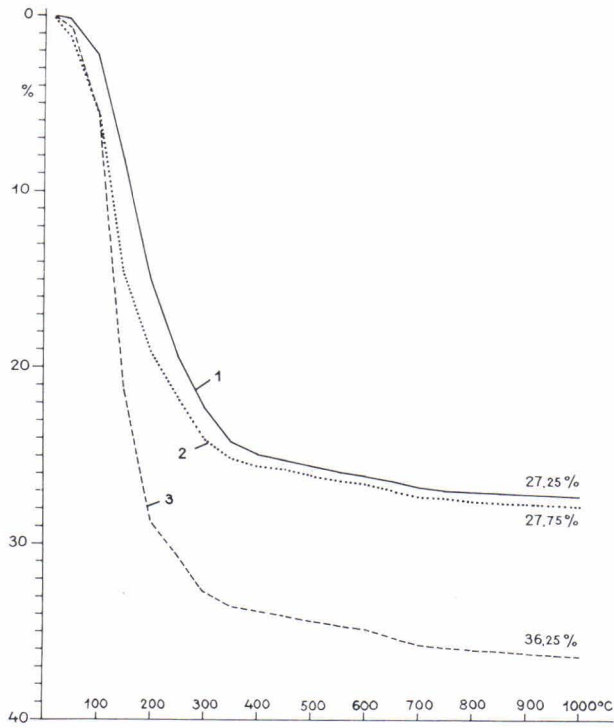
Loddingin ja Hammellin (1960) tutkimusten mukaan synteettiset, esimerkiksi ferrikloridiliuoksesta ammoniakilla saostetut ferrihydroksidit antavat välillä 300—500°C voimakkaasti eksotermisen reaktion. Tämä ylöspäin suuntautunut piikki johtuu amorfisen ferrihydroksidin kiteytymisestä hematiitiksi. Koska kyseessä ei ole varsinainen hydroksidi, vaan kolloidinen adsorptiovetä sisältävä ferrioksidi, on ilmeistä, että uunikuivaus edistäisi sen dehydroitumista hematiitiksi. Kuvassa 21 näkyvät 250—450°C:n eksotermiset reaktiot saattaisivat näin ollen johtua kyseisestä prosessista. Tätä tuntuvat tukevan havainnot sekä näytteen rautapitoisuuden että uunikuivauksen vaikutuksesta reaktion voimakkuuteen.

Sekä järvimalmeista että valtamerien mangaanimyhkyistä on esim. Ljunggrenin (1955) ja Meron (1965) mukaan tavattu m.m. manganiittia ($\text{Mn}(\text{OH})_2$), pyrolusiittia (MnO_2) ja psilomelaania ($\text{MnBaMn}_8\text{O}_{18} \cdot \text{H}_2\text{O}$). Näiden luonteenomaisia DTA-käyriä (kuva 24) verrattaessa merimalmeista saatuihin käyriin (kuva 21) voidaan ainoas-



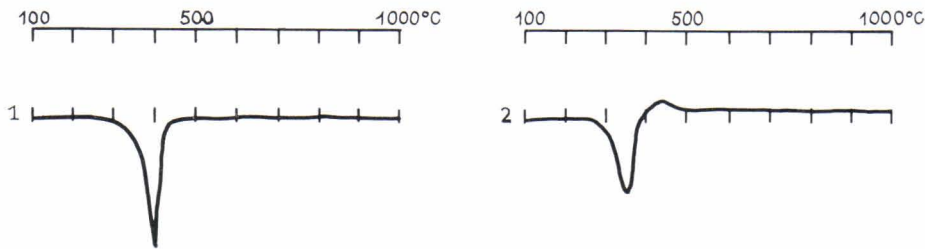
KUVA 21. DTA-käyriä eräistä merimalminäytteistä. Käyrät 1—3 on saatu 24 tuntia 100°C:ssa kuivatuista näytteistä (1. CIII; 2. F 12 A; 3. Å 31). Käyrät 4—6 on saatu huoneenlämmössä parin viikon ajan kuivatuista vastaavista näytteistä (4. F 12 A; 5. C III; 6. Å 31).

FIG. 21. DTA data on some iron-manganese concretions. The upper three analyses were made on oven-dried (at 100°C for 24 hrs) samples: (1) CIII; (2) F 12 A; (3) Å 31. The lower three analyses were made from corresponding air-dried (at room temperature for a few weeks) samples: (4) F 12 A; (5) C III; (6) Å 31.



KUVA 22. Kolmesta merimalminäytteestä saadut TGA-käyrät. Vaaka-akselille on merkitty uunin lämpötila ja pystyakselille painohäviö prosentteina. Näytteet Å 31 (1), C III (2) ja F 12 A (3).

FIG. 22. TGA data on some samples of concretions. Oven temperatures are plotted on the horizontal axis and the loss of weight in percentages on the vertical axis. Samples Å 31 (1), C III (2), and F 12 A (3).



KUVA 23. Götiitin (1) ja lepidokrokiitin (2) DTA-käyriä (Kulp & Trites, 1951).

FIG. 23. DTA of goethite (1) and lepidocrocite (2). (Kulp & Trites, 1951).



KUVA 24. Eräiden mangaanimineraalien DTA-käyriä: manganiitti (1), pyrolusiitti (2) ja psilomelaani (3). (Kulp & Perfetti, 1950).

FIG. 24. DTA of manganite (1), pyrolusite (2) and psilomelane (3). (Kulp & Perfetti, 1950).

taan pyrolusiitin esiintymistä pitää mahdollisena. Mangaanipitoisimmasta näytteestä (F12A) saadussa DTA-käyrässä näkyvä 600—700°C:n välinen heikko endoterminen »piikki» saattaisi nimittäin olla MnO_2 :n aiheuttama. Kulpin ja Perfettin mukaan tällainen »piikki» johtuisi reaktiosta:



Valtamerien mangaanimyhkyryöissä MnO_2 kuuluu pääkomponentteihin (Mero 1965). Buserin ¹⁾ mukaan se esiintyy yleensä seoskiteinä litioforiittimaisessa rakenteessa. Siinä 10 Å:n etäisyydellä toisistaan olevia järjestyneitä MnO_2 -kerroksia erottavat $\text{Mn}(\text{OH})_2$:sta ja $\text{Fe}(\text{OH})_3$:sta koostuneet järjestymättömät kerrokset. Samoin saattaa asia olla myös merimalmeissa. Tätä tukisi termovaa'alla havaittu verrattain äkillinen 0.9 %:n painohäviö 600—700°C:n lämpötilassa (kuva 22). Jos sen ajatellaan johtuvan hapen poistumisesta, saadaan edellä esitetyn kaavan mukaan reaktioon tarvittavan MnO_2 :n määräksi 9.8 % koko näytteestä. Näyte F12A sisältääkin 22.5 % MnO :ta eli mangaania riittävästi Buserin esittämän hilan muodostamiseksi.

Pyrolusiitin mahdollista esiintymistä merimalmeissa käsitellään myös seuraavassa.

Röntgenografisten tulosten tulkinta

DTA:n perusteella ei kiteistä ferrihydroksidia (götiittiä tai lepidokrokiittia) voitu merimalmeista osoittaa. Tulokset viittasivat lähinnä vesipitoiseen amorfiseen ferrioksidiin. Verrattaessa merimalmeista röntgenografisin keinoin mitattuja hila- eli d-arvoja kyseisistä ferrihydroksideista kirjallisuudessa annettuihin tietoihin voidaan götiitin esiintymistä pitää todennäköisenä, vaikkakin jotkut arvot puuttuvat ja intensiteeteissä näkyy huomattavia eroja (taulukko 9). Marmon (1953) tutkimassa

¹⁾ Cit. Shepard, 1963

TAULUKKO 9

Röntgenarvot kahdesta merimalminäytteestä sekä vertailua varten myös götiitin ja limoniitin d-arvot.

TABLE 9

X-ray powder data for iron-manganese concretions, goethite, and limonite.

F 12 A		Å 31		Goethite ¹⁾		Goethite ²⁾		Goethite ³⁾		Limonite ⁴⁾	
d (Å)	I ^o	d (Å)	I	d(Å)	I	d (Å)	I	d (Å)	I	d (Å)	I
5	w d	4.8	s d	4.98	15	5.02	20				
4.2	w m d	4.2	m d	4.18	100	4.20	100	4.17	9	4.14	s
3.4	m			3.36	10	3.38	20	3.36	1/2	3.32	vs
2.6	w d	2.78	w	2.69	30	2.68	80	2.69	2	2.68	w
2.56	w d			2.58	8	2.57	20				
				2.52	3						
				2.49	15	2.47	20	2.46	4	2.47	m
2.42	m d	2.43	m	2.45	25	2.43	70				
2.26	vw			2.25	10	2.24	20				
2.21	vvw	2.20	m d	2.19	20			2.21	2	2.22	vw
						2.17	40			2.175	vw
2.10	w					2.09	5				
1.98	w d	2.00	vw d	2.01	2	2.00	10				
		1.91	vw	1.920	6	1.915	10	1.915	1/2	1.92	vw
1.81	mm	1.81	vw	1.80	7	1.80	20	1.80	1	1.80	w
						1.769	5				w
1.74	vw d	1.72	vw	1.721	20	1.715	50	1.73	3	1.72	w
				1.694	10	1.685	20				
1.655	w d	1.65	vw	1.661	4	1.656	10				
						1.598	20				
		1.57	vw	1.564	15	1.559	30			1.56	w
1.499	w			1.509	10	1.503	20	1.51	1	1.51	w
1.455	w	1.46	w	1.453	10	1.452	5	1.46	1	1.46	w
						1.448	20				
1.415	mw d	1.418	w	1.418	2	1.417	5				
1.375	m d	1.375	vw	1.392	7	1.388	10				
				1.357	7	1.357	10			1.36	w
1.33	vvw					1.343	5				
				1.317	7	1.315	20	1.31	1/2	1.31	vw
1.285	vw					1.290	5				
1.255	vw			1.264	2	1.259	10				
				1.241	1	1.236	10				
1.196	w m			1.198	2	1.194	10	1.195	0.3	1.197	vw
1.179	w									1.18	vw
						1.148	10			1.15	vw
						1.138	10	1.14	1		
1.121	w d							1.115	0.3	1.12	vw

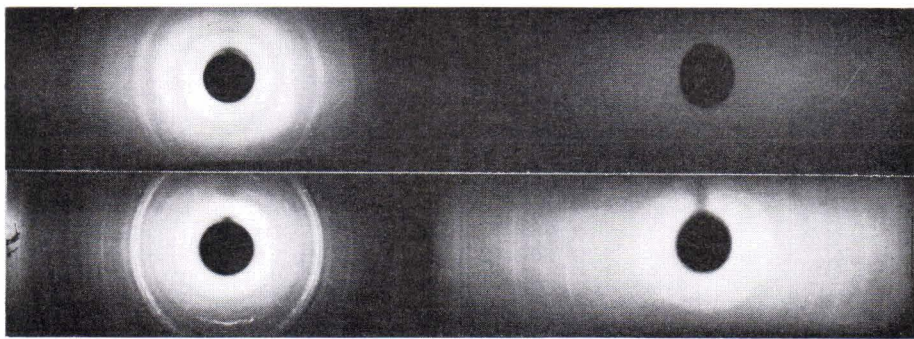
¹⁾ The X-ray Identification and Crystal Structures of Clay Minerals ed. George Brown, Min. Soc., London, 1961.

²⁾ M. A. Peacock, 1942.

³⁾ A. G. Harcourt, 1942.

⁴⁾ V. Marmo, 1953.

⁵⁾ Suhteelliset intensiteetit. *Relative intensities*. (0—100 tai s = *strong*/vahva, m = *medium*/keskink., w = *weak*/heikko, v = *very*/erittäin, d = *diffuse*/epäselvä).



Kuva 25. Pinnakkaisvedoksia röntgenfilmeistä. Ylemmässä kuvassa on näytteestä Å 31 tehtyä preparaattia valotettu 5 tuntia; viivat näkyvät erittäin huonosti. Alemmassa kuvassa on näytteestä F12A tehtyä preparaattia valotettu peräti 9 tuntia. Viivoja näkyy runsaasti, mutta ne ovat enimmäkseen verrattain diffuuseja. (Debye-Scherrer kamera Ø 57.3 mm).

FIG. 25. Contact prints from x-ray films. The upper film was exposed for 5 hrs (sample Å 31), and nevertheless only a few lines may be seen. After 9 hrs of exposure the lines although mostly diffuse are quite well visible as seen in the lower film (sample F12A). (Debye-Scherrer camera Ø 57.3 mm).

ja götiitiksi identifioimassa limoniitissa oli havaittavissa vastaavanlaisia eroavaisuuksia (taulukko 9, viimeinen sarake), jotka onkin todettu verrattain yleisiksi huonosti kiteytyneiden hydroksidien ollessa kyseessä (G. Brown, 1961).

Lepidokrokiitille ominaisia d-arvoja ei kummastakaan tutkitusta näytteestä voitu todeta. Taulukossa 10 mainitun maghemiitin (γ -Fe₂O₃) ja noin 500°C:een lämmitetyn malminäytteen voimakkaimmat viivat vastaavat verrattain hyvin toisiaan. Loddingin ja Hammellin (1960) mukaan sekä lepidokrokiitti että vesipitoinen amorfinen ferrioksidi dehydroituvat maghemiitiksi, joka edelleen kuumennettaessa muuttuu viimeistään 600—700°C:ssa hematiitiksi (taulukko 10 sarakeet 4 ja 5). Götiitti sen sijaan dehydroituu suoraan hematiitiksi (Kulp ja Trites, 1951). Edellisen perusteella näyttää rauta esiintyvän merimalmeissa sekä götiittinä että amorfisena ferrioksidina.

Merimalminäytteistä saatujen d-arvojen perusteella voidaan, kuten taulukosta 10 käy selville, pitää mahdollisena manganiitin esiintymistä näytteessä F 12 A sekä pyrolusiitin esiintymistä molemmissa näytteissä (F 12 A ja Å 31). d-arvojen perusteella voidaan samoin kryptomelaanin esiintymistä tutkimuksen kohteena olevissa merimalmeissa pitää mahdollisena. Se on vähän bariumia ja runsaasti kaliumia sisältävä psilomelaaniryhmän mineraali. Mathiesonin ja Wadsleyn (1950) mukaan sen kaava on KR₈O₁₆, missä R on pääasiallisesti Mn⁴⁺. Sitä on tavattu mm. mangaanirikkaissa suomalmeissa.

P. Ljunggren (1955) on tutkinut eräitä ruotsalaisia Mn-rikkaita suo- ja järvimalmeja ja todennut niiden muodostuneen suurelta osalta manganous-manganite-nimisestä mineraalista (4MnO₂·Mn(OH)₂). Cole, Wadsley ja Walkely (1947) ovat tutkineet sitä saaden ainoastaan viisi d-arvoa (taulukko 11, viimeinen sarake). Se on joko sama kuin tai lähisukuinen Buserin valtamerien mangaanimyhkyryöstä löytämälle

TAULUKKO 10
Kuumennuksen vaikutus merimalmin röntgenarvoihin.

TABLE 10
The effect of heat treatment on the X-ray data of Fe-Mn-concretions.

Å 31 110°C ¹		Å 31 500°C ²		Maghemite ³) (γ -Fe ₂ O ₃)		Å 31 700°C ⁴)		Hematite ⁵) (α -Fe ₂ O ₃)	
d (Å)	I	d (Å)	I	d (Å)	I	d (Å)	I	d (Å)	I
7.2	vs d			5.89	40				
4.8	s d			4.81	40				
4.2	m d								
3.7	w			3.72	60	3.75	m	3.67	35
		3.40	s	3.40	60				
3.18	w	3.15	m	3.20	30				
2.95	w	2.95	vw	2.94	90				
2.78	w			2.78	30	2.8	vs	2.69	100
		2.65	vw	2.638	30				
		2.46	vs	2.514	100				
						2.5	vs	2.514	75
2.43	m	2.41	w	2.404	20				
2.20	m d	2.19	s d	2.224	10	2.2	s	2.204	25
2.00	vw d			2.086	90			2.09	5
1.91	vw	1.94	w						
1.81	vw	1.81	m—	1.82	80	1.85	s	1.838	30
1.72	vw	1.68	m—	1.70	40	1.68	vs	1.692	42
1.65	vw								
				1.602	90	1.60	w	1.597	15
1.57	vw			1.546	20				
		1.49	w	1.472	90	1.48	s	1.484	20
1.46	w	1.44	m			1.45	vs	1.452	25
1.418	w								
1.375	vw								
		1.335	m					1	
				1.317	30	1.315	m	1.310	10
						1.260	m	1.257	8
						1.223	vw	1.226	3
		1.190	s	1.207	20	1.191	w	1.187	6
						1.155	w	1.162	6
		1.121	m	1.114	20	1.140	m—	1.138	7
						1.100	s—	1.106	8
						1.052	m	1.053	9

¹) Kuumennettu ilmassa 110°C:ssa 24 tuntia. *Heated in air at 110°C for 24 hours*

²) Kuumennettu ilmassa 500°C:ssa 25 minuuttia. *Heated in air at 500°C for 25 minutes*

³) Powder Diffraction File 1964, Joseph V. Smith (Ed.), ASTM.

⁴) Kuumennettu ilmassa 700°C:ssa 40 minuuttia. *Heated in air at 700°C for 40 minutes*

⁵) The X-ray Identification and Crystal Structures of Clay Minerals. George Brown (Ed.) Min. Soc. London, 1961.

TAULUKKO 11

Kahden merimalminäytteen ja eräiden tunnettujen mangaanimineraalien röntgenarvot.

TABLE 11

X-ray powder data for iron-manganese concretions and some known manganese minerals.

F 12 A		Å 31		Manganite ¹⁾		Pyrolusite ²⁾		Cryptomelane ³⁾		Manganous-manganite ⁴⁾	
d (Å)	I ^s	d (Å)	I	d (Å)	I	d (Å)	I	d (Å)	I	d (Å)	I
7	s d	7.2	vs d					6.81	40	7.13	ms
5	w d	4.8	s d					4.87	40		
4.2	w m d	4.2	m d								
4.0	m w d										
3.6	w m d	3.7	w							3.6	w
3.4	m d			3.40	100	3.48	10	3.469	10		
3.33	s	3.33	s								
3.15	s	3.18	w			3.14	100				
2.92	m d	2.95	w					3.084	100		
		2.78	w								
2.6	w d			2.64	60						
2.56	w d			2.53	5						
2.42	m d	2.43	m	2.41	20	2.41	50	2.455	20	2.41	m
2.31	v w w			2.28	50			2.393	40		
2.26	v w			2.23	5						
2.21	v w w	2.20	m d	2.20	5	2.21	10	2.196	20		
2.13	w					2.13	25	2.148	20	2.14	v w d
2.10	w										
1.98	w d	2.00	v w d			1.98	15				
		1.91	v w					1.929	10		
1.81	m	1.81	v w	1.783	20			1.827	40		
1.74	v w d	1.72	v w	1.708	40						
				1.672	30						
1.655	w d	1.65	v w	1.636	40	1.63	50	1.637	20		
		1.57	v w			1.56	25				
1.54	m w							1.538	60		
1.499	w			1.502	20						
1.455	w	1.46	w	1.437	30	1.43	15	1.428	20		
1.415	m w d	1.418	w			1.40	15			1.48	v w
1.375	m d	1.375	v w					1.353	40		
1.33	v w w			1.326	10	1.31	20				
1.285	v w			1.297	10			1.294	20		
1.255	v w			1.256	5						
1.196	w m			1.21	20						
1.179	w			1.183	10						
				1.162	10						
1.121	w d			1.139	40						
				1.10	20						
1.08	w			1.08	20						
1.046	w d					1.057	155				
1.034	w d			1.029	30	1.040	10				
1.015	w d										
0.988	w d					1.00	10				

¹⁾ G. Brown, 1961²⁾ P. Ljunggren, 1955 b³⁾ A. Mathieson and A. Wadsley, 1950⁴⁾ W. Cole, A. Wadsley and A. Walkley, 1947⁵⁾ Suhteelliset intensiteetit/*Relative intensities* (s = *strong*/vahva, m = *medium*/keskink., w = *weak*/heikko, v = *very*/erittäin, d = *diffuse*/epäselvä).

seoshilaiselle mineraalille (ks. s. 52). Kyseistä mineraalia saattaisi d-arvojen perusteella esiintyä näytteessä F12A sekä ehkä myös näytteessä Ä31.

Edellisen perusteella voidaan katsoa röntgenografisen pulverikuvamenetelmän soveltuvan verrattain hyvin raudan ja mangaanin kryptokiteisten oksihydraattien mineralogiseen tutkimukseen. Parhaimpiin tuloksiin päästään silloin, kun sitä käytetään rinnan differentiaalitermisen analyysin ja termovaakamääritysten kanssa. Myös sopivan rikastusmenetelmän löytäminen saattaisi auttaa merimalmien röntgenografista tutkimusta.

MERIMALMIN MUODOSTUMINEN

Merimalmin raudan ja mangaanin alkuperä

Itämeren piirissä sekä vedessä että sedimenteissä esiintyvän raudan ja mangaanin alkuperän selittämiseksi päädytään seuraaviin mahdollisuuksiin. Ne saattavat olla peräisin:

1. jokien kuljettamasta aineksesta
 - a. esiintyen ioniliuoksena tai kolloidisena suspensiona,
 - b. klastisen aineksen mukana, osittain rakeita peittävänä oksidikuorena;
2. Tanskan salmien kautta Pohjanmereltä tulevasta suolaisesta vedestä;
3. merenpohjalla ja rantavyöhykkeessä olevan kallioperän ja sedimenttien rapautumistuotteista.

Näistä tärkein on kuitenkin jokien osuus, johon voidaan etenkin lahtien y.m. rajoitettujen vesialueiden kohdalla lisätä mahdollisesti pohjaveden mukana kolloidiliuoksena kulkeutuva rauta ja mangaani.

Mereen jouduttuaan ottavat jokiveteen liettyneenä olleet rauta- ja mangaanipitoiset hiukkaset osaa yleiseen sedimentaatioon. CO_2 -konsentraatiossa, pH:ssa, redox-potentiaalissa (Eh:ssa) y.m. esiintyvien erojen takia on raudan ja mangaanin liukoisuus merivedessä huomattavasti pienempi kuin joki- tai pohjavedessä (Hartmann, 1964). Ionimuodossa mereen tullut aines saostuu näinollen ainakin osittain ja vaipuu pohjaan hautautuen muun sedimentin joukkoon. Samoin käy kolloidisina hiukkasina esiintyvien raudan ja mangaanin oksihydraattien, koska ne merivedessä koaguloituvat suojakolloidina toimivan humusaineen (B. Aarnio, 1917) konsentraation pienetessä hapettumisen, saostumisen y.m. prosessien vaikutuksesta.

Etenkin kehämalmiysilöiden muodon sekä myös niissä havaittujen kasvusuuntien perusteella näyttää saostuminen tapahtuneen pääasiallisesti altapäin tulleesta aineksesta (vrt. s. 33). T.s. merivedessä ioniliukoisena tai kolloidisena suspensiona esiintyvällä raudalla ja mangaanilla ei näytä sellaisenaan olevan sanottavaa merkitystä malmin muodostumisessa. Koska pohjaveden vaikutusta tuskin voidaan ulottaa käsittämään muuta kuin matalat rannikkoalueet, on merimalmin rauta ja mangaani ilmeisestikin peräisin itse sedimentistä. Tätä mahdollisuutta ovatkin mm. Gripenberg (1934), Manheim (1961) ja Hartmann (1964) väläyttelleet Itämeren sedimenttejä koskeissa tutkimuksissaan.

Manheim (1961) on pohjatutkimuksissaan voinut osoittaa, että Eh-pH-olosuhteet ovat mm. merimalmiesiintymien kohdalla yleensä suotuisat sedimentteihin hautautuneiden raudan ja mangaanin oksihydraattien pelkistymiselle ja liukenemiselle. Pelkistävät olosuhteet johtuvat lähinnä sedimenttien sisältämän orgaanisen aineksen hajoamisesta, esimerkiksi anaerobin bakteeritoiminnan tuloksena. Tällöin rauta ja mangaani pelkistyvät kahden arvoiseksi, jolloin niiden oksihydraatit muuttuvat verrattain helppoliukoisiksi. Konsentraatiogradienttien sanelemina rauta- ja mangaani-ionit diffundoituvat pohjan pintaa kohti, kuten sedimenttien huokosvesianalyysien perusteella on voitu osoittaa (Hartmann, 1964). Pohjan yläpuolella olevaan veteen kulkeutuessaan ne hapettuvat veteen liuenneena olevan hapen vaikutuksesta saostuen osittain sedimentin pinnalle esimerkiksi merimalmina ja osittain kulkeutuen kolloidisina hiukkasina pohjavirtojen mukana sekä koaguloituvat muualla sopivissa olosuhteissa (vrt. kuva 38 s. 72).

Malmiaineksen muodostuminen

Kolloidisena suspensiona merivedessä olevat raudan ja mangaanin hydrosolit ovat sähköisesti varatut (Goldberg, 1954). Kulkeutuessaan meren pohjallakin valitsevien merivirtojen mukana ne kiinnittyvät sähköstaattisten voimien vaikutuksesta pohjan yläpuolelle esiinristävien kivien ym. esineiden pinnalle (maa ts. merenpohja toimii negatiivisena elektrodina) ikään kuin salama ukkosenjohdattimeen (J. L. Mero, 1965). Tämä koskee etenkin kolloidista ferrihydroksidia sen positiivisen varauksen ansiosta. Merenpohjan kohoumiin muodostunut ferrioksidikalvo on pinnaltaan aktiivinen katalysoiden vuorostaan mangaanihydrosolien saostumisen sen päälle (Goldberg, 1963). Jos rautaoksidin (-hydroksidin) muodostuminen on nopeata, aktiivinen pinta uusiintuu jatkuvasti ja runsaasti mangaania pääsee saostumaan (Goldberg ja Arrhenius, 1958).

B. P. Krotovin (1951) mukaan rauta- ja mangaanihydrosolien koaguloitumista tapahtuu vain sopivassa pH:ssa. Mangaanihydrosolien koaguloituminen tapahtuisi tällöin pH-alueella 8.4—8.6 kun taasen ferrihydrosolit koaguloituvat verrattain laajalla alueella alkaen jo pH:sta 6.6. Krotovin havainnot koskevat lähinnä suoraan merivedestä (Vienen meri) tapahtuvaa saostumista eikä hän ota huomioon ferrioksidin mahdollista katalyyttistä vaikutusta mangaaniin.

Itämeren piirissä veden pH vaihtelee Nordströmin (1965) mukaan alueella 7—8.6. Pohjan läheisen veden pH on yleensä 7.5—7.8 pudoten aina 7:ään tilapäisen happivajauksen aikana eräissä pohjatopografian muodostamissa erillisissä syvänteissä tai altaissa. Keskikesällä saattaa ylimmissä vesikerroksissa pH nousta arvoon 8.6 biologisen toiminnan ansiosta.

Itämeren veden pH-vaihtelut olisivat näin ollen riittävät selittämään ainakin raudan ja ehkä myös mangaanin saostumisen. Kun merimalmin verrattain korkea mangaanipitoisuus otetaan huomioon, pH ei kuitenkaan tunnu olevan ainoa vaikuttava tekijä.

Edellä esitettyä fysikokemiallista, rauta- ja mangaanihydrosolien sähköisiin ominaisuuksiin perustuvaa malmin muodostusta tukevat Goldbergin (1954) mielestä havainnot merimalmin verrattain korkeista hivenalkuainepitoisuuksista. Sähköstaattiset voimat aiheuttaisivat kyseisten ionien adsorboitumisen kolloidien pinnalle. Toisaalta mm. bakteerien muodostamalla kelaateilla on myös suuri kyky adsorboida ioniliuoksessa olevia metalleja. Näin ollen voidaan korkean hivenalkuainepitoisuuden sekä muiden seikkojen kuten merimalmin konsentrisen rakenteen ja esiintymistavan katsoa tukevan myös käsitystä merimalmin biogeenista muodostumisesta.

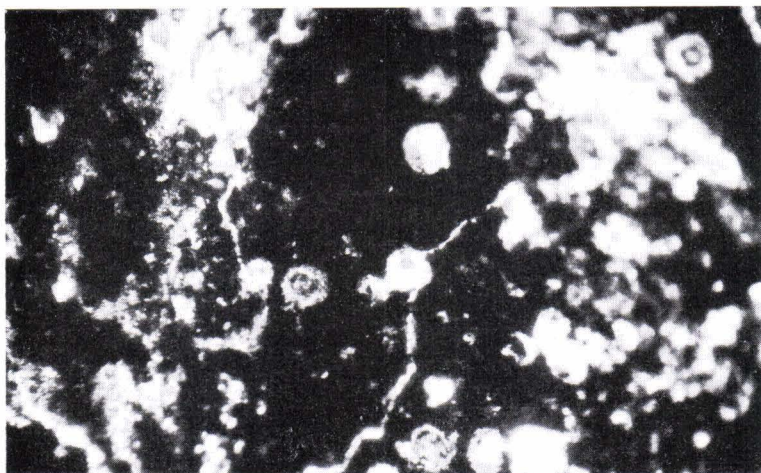
Kuznetsovin, Ivanovin ja Lyalikovan (1963) mielestä sekä oligotrofisissa järvissä että meressä tavattavia Fe-Mn-saostumia koskeva tutkimusaineisto viittaa niiden biogeeniseen alkuperään. Heidän mukaansa pätevät periaatteessa vieläkin Perfiljevin (1926) ja Butkevičin (1928) esittämät selitykset autotrofisten bakteerien osuudesta ja merkityksestä malmiaineksen muodostuksessa. Sedimentin alemmista osista pintaan diffundoituva kahdenarvoinen rauta ja mangaani (vrt. s. 57) sekä pohjan yläpuolella olevaan veteen liennut happi muodostavat yhdessä kyseisille bakteereille edulliset kasvuolosuhteet. Tarvitsemansa kasvuenergian ne saavat hapettamalla raudan ja mangaanin korkeampiin valensseihin. Eräät rautabakteerit käyttävät, Butkevičin mukaan, ferrioksidia runkonsa rakenneaineena, toisilla taasen hapettuaan saostunut rauta ja mangaani muodostavat ainoastaan kuoren bakteerien ympärille.

Fe-Mn-saostumien fysikokemiallista alkuperää kannattavien tutkijoiden tärkeimpänä argumenttina biogeenista syntyä vastaan on selvien bakteerirakenteiden tai muiden vastaavien jäänteiden puuttuminen. Kalinenkon (1949) mukaan ei bakteerirakenteiden puuttumiseen pidä kuitenkaan kiinnittää kovinkaan suurta huomiota. Hän on voinut nimittäin todeta, että esimerkiksi rautabakteerien yhdyskuntia edustavat rihmat sekä yksittäiset solut eivät ole erityisen kestäviä. Esimerkiksi rautabakteeriviljelmissä ei usein miljardeista tyypillisistä rihmoista ollut enää kuukauden — puolentoista jälkeen nähtävissä muuta kuin epämääräistä orgaanista lietettä ja ehkä harvoja erillisiä solurakenteita.

Kuvissa 26 ja 27 näkyvät pyöreähköt rakenteet eräässä merimalminäytteessä muistuttavat suuresti joitakin mm. Perfiljevin ja Gaben (1964) tutkimuksessa kuvattuja rautabakteeriyhdyskuntia. Näitä rakenteita tavattiin ainoastaan yhdestä hieestä (näyte Ä31) ja siitäkin hyvin rajoitetulta alueelta. Pienen kokonsa ja hieen suhteellisen paksuuden takia ei löydettyjen rakenteiden olemuksesta päästy optisin keinoin selville. Jos kysymyksessä todella ovat bakteeriyhdyskuntien muodostamat rakenteet, kuten ulkomuodon ja mittasuhteiden perusteella voitaisiin olettaa, nämä havainnot ovat erittäin merkityksellisiä merimalmin biogeenista alkuperää tutkittaessa.

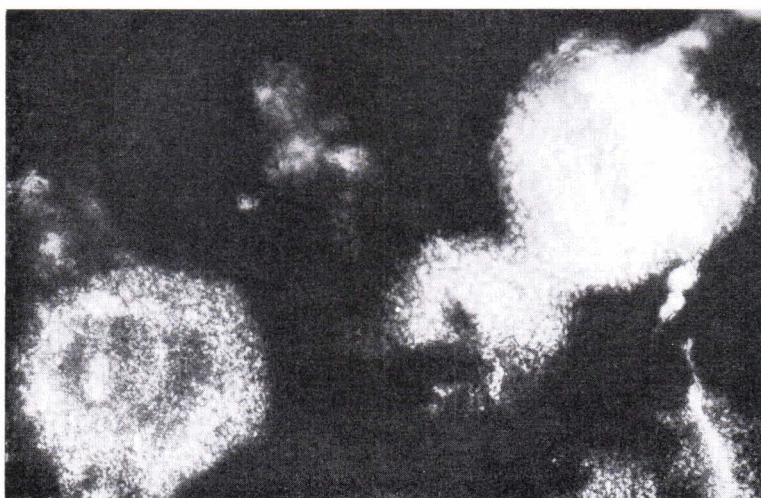
Merimalmin muotojen syntyminen

Vaikkakin Fe-Mn-saostumien muodostumista on käsitelty kirjallisuudessa (mm. Buchert, 1953; Mero, 1965), ei niiden esiintymiseen tietyn muotoisina aggregaatteina



KUVA 26. Mikrokuva kehäsaostumasta tehdystä hieestä. Siinä havaittavat pyöreät rakenteet muistuttavat suuresti kirjallisuudessa kuvattuja rautabakteerien yhdyskuntia. 100×.

FIG. 26. Microphotograph of a ring-shaped concretion (sample A 31) in thin section. The round structures visible are very similar to colonies of iron bacteria described in geologic literature (cf. Perfiliev & Gabe, 1964). 100×.

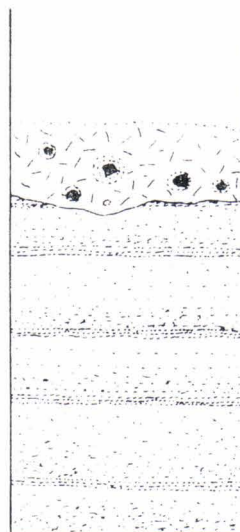


KUVA 27. Yksityiskohta ylläolevan kuvan keskiosasta. Mikroskooppisen tarkastelun perusteella ei voida sanoa mitä ainesta kyseiset ympyrärakenteet ovat. 500×.

FIG. 27. Detail of the middle part of the previous picture. Microscopic determination of the material constituting the round structures was not possible. It seems however as if they consist of a mass of minute threads. 500×.

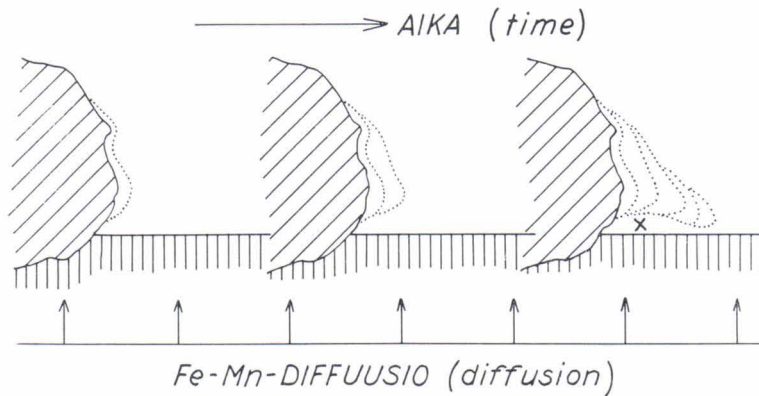
KUVA 28. Oheinen piirros on tehty Züllig-näytteen Z-705 mukaan. Ylimpänä on n. 1 cm:n paksuinen hiekkaista ainesta sisältävä pinta-kerros. Se on ilmeisesti verrattain voimakkaan pohjavirran siihen rikastama tai muualta kuljettama. Alemmista savikerroksista diffundoituneet rauta ja mangaani ovat saostuneet pintaosaan ruosteen värisiksi rakeiksi — pienen pieniksi hauleiksi.

FIG. 28. A sketch of the upper part of Züllig-sample Z-705. The bottom sediment is varved clay covered by a thin (abt. 1 cm) layer of sandy material. The sandy layer has either been deposited by bottom currents or constitutes an enrichment from the varved material. Iron and manganese diffusing from the underlying strata are oxidized by oxygen dissolved in sea water percolating in the rather porous upper layer. The rust stains and small grains of concretionary material are the results of the precipitation of iron and manganese hydroxides following the oxidation.



ole yleensä kiinnitetty huomiota. Ainoastaan Aarnio (1917) on tutkimuksessaan antanut mahdollisimman perusteellisen selityksen erimuotoisten järvimalmien, kuten herne-, raha-, levy- ja harkkomalmien, syntymisestä (vrt. s. 5). Hänen selityksiään ei voida kuitenkaan sellaisinaan soveltaa Itämeren piirin merimalmeihin, vaikka ne monessa suhteessa mm. muotojakonsa puolesta muistuttavat järvimalmeja. Aarnion mukaan syntyy erimuotoista järvimalmia sen mukaan, miten aineksen tuojana toimiva pohjavesi purkautuu järven sedimenttien läpi. Merimalmin kohdalla sen sijaan on kysymys ionimuodossa tapahtuvasta raudan ja mangaanin diffuusiosta alla olevista sedimenteistä.

Aarnion mukaan haulimalmeja muodostuu järven pohjalle silloin, kun pohjavesi purkautuu lukuisia erillisiä kanavia pitkin, esimerkiksi jos hiekkapohjaa peittää ohut lietekerros, johon pohjavesi on puhkaissut reikiä. Itämeren haulimalmiesiintymistä tehtyjen havaintojen mukaan saostumat esiintyvät sen sijaan yleensä savipohjaa peittävässä, 1—2 cm:n paksuisessa hietaisessa tai hiekkaisessa kerroksessa. Niiden muodostumisen voidaan ajatella tapahtuvan seuraavasti. Pohjan yläpuolella olevaa happipitoista vettä pääsee jonkin verran tunkeutumaan karkean pinta-aineksen huokostiloihin. Alemmista savikerroksista diffundoituvat rauta- ja mangaani-ionit haptuvat liuenneen hapen vaikutuksesta jo pintakerroksessa. Koska tällöin muodostuneet kolloidiset oksihydraatit (Hartmann, 1964) eivät Aarnion (1917) mukaan saata sähköisen varauksensa vuoksi kulkea kapilaaritiloissa, tapahtuu saostuminen (koaguloituminen) pieniksi malmikokkareiksi (alkeishauleiksi) ja kuvan 28 osoittama tilanne on voinut syntyä.



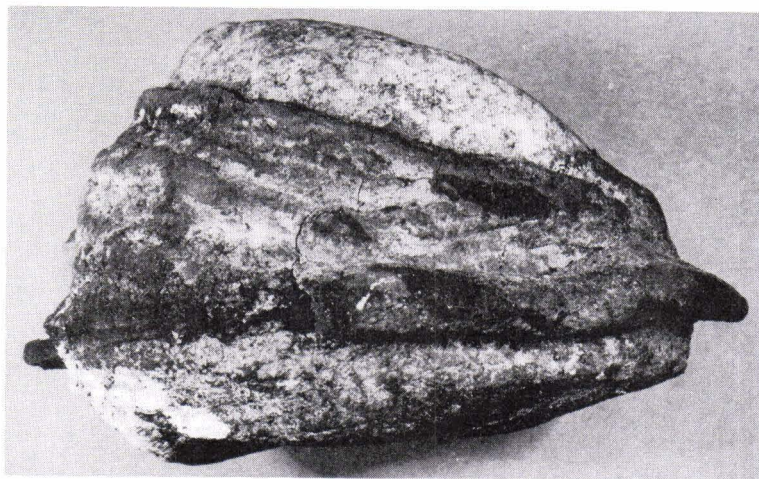
KUVA 29. Kaaviollinen esitys kehäsaostuman muodostumistavasta. Sedimentin alemmista kerroksista diffundoituvat rauta ja mangaani saostuvat meriveteen liuenneen hapen tai ehkä bakteeritoiminnan vaikutuksesta saostumisytimenä toimivan kiven ympärille aluksi läikittäin ohuena kerroksena. Saostumisen jatkuessa muodostuu yhteinäinen rengas, jonka poikkileikkaus ajanmittaan saavuttaa oikeanpuolimmaisessa piirroksessa esitetyn muodon. Kohdassa × saattaa monasti esiintyä lievää uudelleenliukenemista (vrt. kuva 11 s. 35 ja kuva 12 s. 36).

FIG. 29. A schematic representation of the formation of a ring-shaped concretion. Iron and manganese diffusing from the underlying sediments are precipitated, due either to the action of oxygen dissolved in the sea water or maybe to bacterial processes, around a suitable nucleus, in this case a pebble. The sporadic stains gradually form a continuous ring of concretionary material that finally grows into a girdle encircling the pebble as shown in the right hand sketch. A quite usual phenomenon is corrosion (i.e. material goes into solution) of concretionary material at point × (cf. fig. 11 p. 35 and fig. 12 p. 36).

Rajoitetun tutkimusaineiston takia ei alkeishaulien kasvulle edelleen haulimalmiksi voida esittää varmaa selitystä. Mahdollisesti vastaus löytyy saostuneen aineksen katalyyttisestä vaikutuksesta, ts. uusi aines saostuu mieluummin jo olevien alkeishaulien ympärille kuin muodostaa uusia.

Järvistä tekemiensä havaintojen perusteella Aarnio (1917) on todennut, että haulimalmi muuttuu ensin rahamalmiksi ja edelleen yhteenkasvettumalla levymalmiksi. Mereisissä haulimalmeissa ei vastaavaa kehitystä ole paria poikkeusta lukuunottamatta havaittu. Yhteenkasvettumisen ehkäisemiseksi ja samalla myös haulin pyöreän muodon säilyttämiseksi tarvitaan ilmeisesti jokin ulkoinen voima, joka järvissä on heikko tai puuttuu kokonaan.

E. Kindlen (1932) mukaan haulimalmin säännöllisen pyöreä muoto johtuu niiden pyörimisestä pohjalla virran tms. liikkeelle panemana. Olaussonin ja Uusitalon (1963) mukaan merenpohjalla tapahtuvat seismiset värähtelyt saattaisivat aiheuttaa haulimalmeissa riittävää liikehtimistä estääkseen niiden yhteenkasvettumisen.



KUVA 30. Verrattain ison kiven ympärille on muodostunut useammassa eri tasossa saostumarenkaita osoittaen, että joko kivi on järkkynyt saostumisen aikana tai pohjan taso on erosion vaikutuksesta alentunut ja kallistunut (n. 20°) kiveen nähden. Huom. kiven yläpinta on täysin puhdas osoittaen selvästi, että saostuminen on tapahtunut alaspäin tulevista aineksista. Luonnollista kokoa.

FIG. 30. *A small rock encircled by a number of rings of concretionary material formed at different levels. During the precipitation of iron and manganese the rock has been dislodged and acquired an inclination of abt. 20° in relation to the original sea floor quite obviously indicating strong bottom currents. Note that the upper surface of the rock is clean without the least stains of concretionary material. This is a good indication that the material forming the concretion derives from the underlying sediments and not from the water above. Natural size.*

Mero (1965) esittää, että merenpohjan ylimmässä kerroksessa asustavat eliöt, madot ja toukat, kaivaessaan käytäviään liikuttelisivat samalla haulimalmeja. Sukeltamalla tehtyjen havaintojen perusteella onkin pohjaeliöiden vaikutus pohjan muokkauksessa näkyvissä miltei kaikkialla (kuva 31).

Muodoltaan täysin oman ryhmän muodostavat myös kehämalmit, joista Aarnio on käyttänyt nimityksiä rahamalmi ja kilpimalmi. Niille on luonteenomaista pienen kiven tai muun vastaavan kappaleen ympärille välittömästi pohjan pinnan yläpuolelle muodostunut saostumarengas. Edellytyksenä on kuitenkin, että tällainen saostumakeskus pistää riittävästi esiin pohjan yleisen pinnan yläpuolelle.

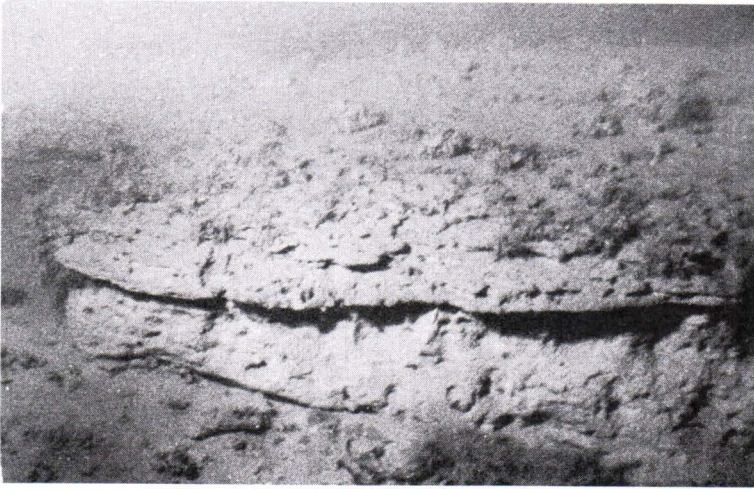
Kuvassa 29 on kaaviollisesti esitetty kehämalmin todennäköisin kasvutapa. Alaspäin tapahtuvaa raudan ja mangaanin kulkeutumista (diffuusiota) tukevat mm. havainnot kehämalmiyyksilöiden muodosta (vrt. s. 33) sekä esiintymistavasta. Kehämalmiyyksilön alapuoli on monesti syöpynyt koveraksi ja malmiaineksessa olevien rakojen ja reikien kautta on ionimuodossa olevaa rautaa ja mangaania diffundoitunut ylös saostuen esimerkiksi merivedessä olevan hapen vaikutuksesta nystyröiksi pur-



KUVA 31. Vedenalainen, n. 50 cm korkea glasiaalisaveen muodostunut terassi Tvärminnen ulkosaaristossa (59°48'8 N, 23°15'2 E). Muotojen tuoreus osoittaa pohjavirran kuluttavan terassia nykyisin. Terassin ylätasanteella näkyy pohjaeliöiden aiheuttamia jälkiä.

FIG. 31. A submarine terrace abt. 0.5 meters high carved into glacial clay by bottom currents near Tvärminne 59°48'8 N, 23°15'2 E). The freshness of the forms indicates present erosion. The top of the terrace shows evidence of extensive bottom fauna activity.

kausaukon ympärille (kuva 12). Ylhäältä suoraan merivedestä tapahtuvalla raudan ja mangaanin saostumisella tuskin on merkitystä kehämalmien synnyssä. Tätä tukevat mm. havainnot rauta- ja mangaanipitoisen kuoren puuttumisesta saostumiskeskuksena toimineiden kivien yläpinnoilta (kuva 30). Jos haulimalmien edellyttämät verrattain erikoislaatuiset kasvuolosuhteet sekä kehämalmien syntymiseen tarvittavat saostumiskeskukset puuttuvat, mutta raudan ja mahdollisesti myös mangaanin saostumista tapahtuu silti, on tuloksena todennäköisesti pohjaa tasaisena kerroksena peittävä levymalmi (vrt. esim. näyte S4 s. 19). Sen muodostukseen saattavat ottaa osaa sekä alla olevista sedimenteistä diffundoituva aines (vrt. kuva 15 s. 39) että myös yläpuolella olevasta merivedestä koaguloituva aines. Lukuisten pohjanäytteiden perusteella on syytä olettaa, että verrattain yhtenäinen levymalmi särkyy ennemmin tai myöhemmin esimerkiksi voimakkaan pohjavirran vaikutuksesta mutta jatkaa kuitenkin kasvuaan lateraalisesti kehämalmien tapaan (ks. kuva 16 s. 40). Varsinaisen levymalmin lisäksi tavataan myös varsin eriskummallisen muotoista, n.s. Korsö-tyyppistä levymalmia (vrt. s. 38).



Kuva 32. Vedenalainen, epätasaisesti kulunut n. 40 cm korkea saviterassi 26 m:n syvyydessä Jungfruskärin länsipuolella (60°08'2 N, 21°14'2 E). Terassin tyvelle pudonneet savikappaleet ja terassin päällä olevat savikokkareet ovat rauta- ja mangaanipitoisia (n. 20 % Fe_2O_3 ja 3 % Mn).

FIG. 32. An unevenly eroded submarine terrace in glacial clay found at a depth of 26 m west of the island of Jungfruskär (60°08'2 N, 21°14'2 E). Lumps of clay at the foot and on top of the terrace contain about 20 % Fe and 3 % Mn.

Korsö-tyyppisen levymalmin muodostuminen

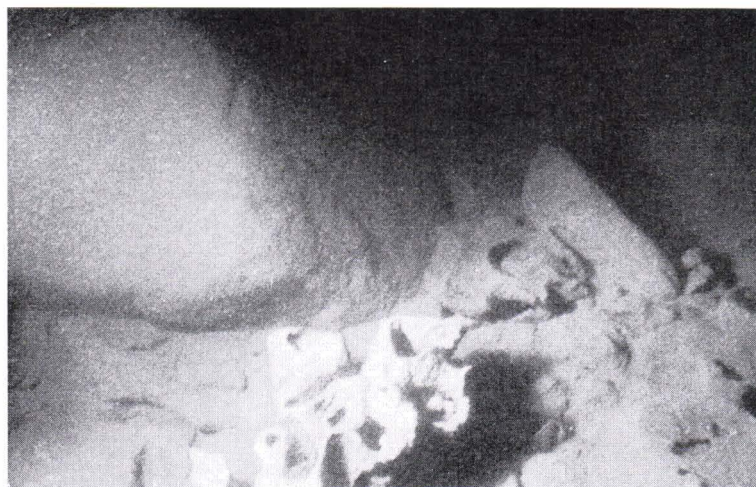
Sukeltamalla tehtyjen havaintojen mukaan tavataan meressä usein verrattain voimakkaita pohjavirtoja, jotka ovat ajan mittaan monin paikoin muovailleet ja muuttaneet pohjan morfologiaa. Tvärminnen ulkosaaristossa noin 25—28 m:n syvyydessä tavataan useiden satojen neliömetrien alueella terassimaisemaa, mistä myös kuvassa 31 näkyvä glasiaalisaveen muodostunut noin puolen metrin korkuinen terassi on valokuvattu. Terassien muodostumisen aiheuttanut pohjavirta näyttää jatkuvan vielä nykyäänkin, kuten kulutusjälkien tuoreudesta ja lietteen puutteesta voidaan päätellä.

Saaristomerellä, Jungfruskärin länsipuolella, 25—35 m:n syvyydessä tavattavat saviterassit poikkeavat edellisistä siinä, että niiden aines on verrattain epähomogeenista, mikä on johtanut epätasaiseen kulumiseen (kuva 32). Varsinaista virtaavan veden aiheuttamaa eroosiota ei nykyään näytä paikalla esiintyvän. Terassin päällä olevat epämääräiset laattamaiset kappaleet (kuva 32) edustavat kulumisprosessien vastustuskykyisimpien savikerrosten viimeisiä jätteitä. Jotkut niistä ovat täysin irtonaisia ja siirtyneet alkuperäisistä asennoistaan, jopa pudonneet alas seuraavalle terassille. Näihin savikokkareisiin (näyte N 4) on konsentroitunut melko paljon rautaa (n. 20 % Fe) sekä myös hieman mangaania (n. 3 % Mn).



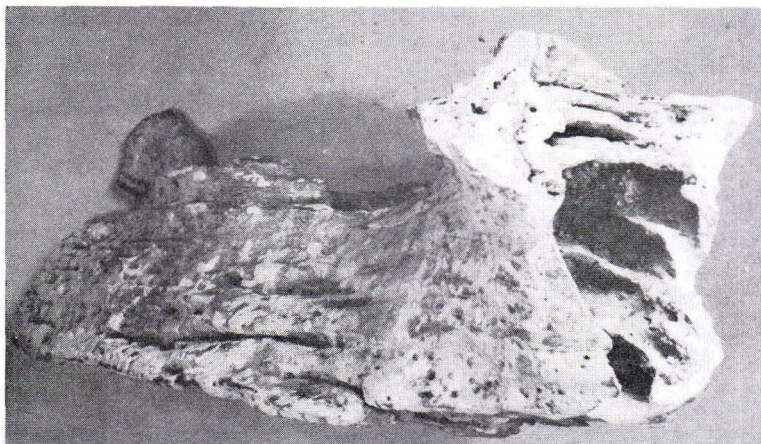
KUVA 33. Korsö-tyyppisiä levysaostumia 20 m:n syvyydessä näytteen Å 18 ottopaikassa. Etuvasemmalla olevan kiven (Ø n. 30 cm) ympärillä on useassa tasossa olevia saostumarenkaita (vrt. kuva 30).

FIG. 33. Concretions of the Korsö-type cover most of the sea floor at the sampling site Å 18. The rock (Ø abt. 30 cm) in the lower left-hand corner is encircled by concretionary material at different levels indicating displacement of the rock relative to the sea floor (cf. fig. 30).



KUVA 34. Kuvan 5 (s. 15) Korsö-tyyppinen levysaostuma alkuperäisessä ympäristössään 18 metrin syvyydessä. Pohjaa peittää ohut liete kerros.

FIG. 34. Part of the concretion pictured in fig. 5 (p. 15) in its original environment at a depth of 18 meters. The thin layer of fine detrital material covering the sea floor has been temporarily deposited but is generally being shifted around by prevailing bottom currents.



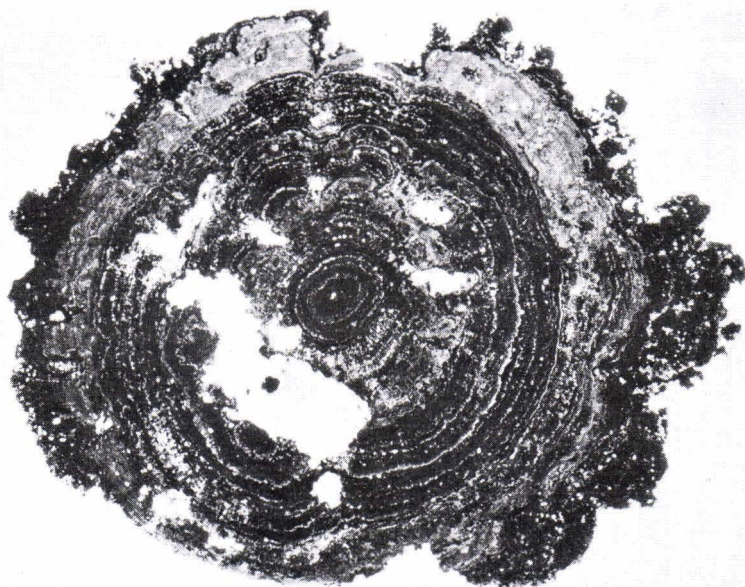
KUVA 35. Korsö-tyyppisen levysaostuman malmiaineksen lilukeneminen korostaa savirungon kerrallista rakennetta (näyte Å 18). 1/3 luonnoll. koosta.

FIG. 35. A concretion of the Korsö-type (sample Å 18) exhibiting a layered structure caused by the varved glacial clay constituting the skeleton of the concretion.

Rauta- (ja mangaani-) pitoiset savikokkareet kuten myös merenpohjan saviterassit ovat ilmeisesti Korsö-tyyppisen levymalmin eräs kehitysvaihe. Ne ovat yleensä muodostuneet kerrallista glasiaalisavea olevasta rungosta ja sisältävät rautaa noin 15—25 % Fe_2O_3 . Niissä tavattava vähäinen mangaanimäärä on yleensä rikastunut ko-
vaan 1—2 mm:n paksuiseen ulkokuoreen (analyysit 23—24). Vesieroosion ja osittai-
sen liukenemisen sekä uudelleensaostumisen ansiosta Korsö-tyyppinen saostuma
saattaa olla hyvin erikoisen näköinen (kuvat 33—35).

Merimalmin kasvunopeus

Hans Pettersson (1943) on radiometristen mittausten perusteella laskenut valta-
merien mangaanimyhkyröiden kasvunopeudeksi noin 1 mm/1000 vuotta. Mero
(1965) osoittaa tämän arvon olevan eräiden näytteiden kohdalla peräti sata kertaa
liian suuri. Toisaalta on myös todisteita niinkin suurista kasvunopeuksista kuin
muutama senttimetri sadassa vuodessa (Goldberg ja Arrhenius, 1958). Manheimin
(1961) mukaan Itämeren merimalmit muodostuvat huomattavasti nopeammin kuin
niiden valtamereiset vastineet. Hän ei kuitenkaan esitä arvioita niiden mahdollisesta
kasvunopeudesta. Merimalmin yhteydestä tavattujen sedimenttien perusteella on
syytä olettaa, että ne ovat verrattain nuoria muodostumia, jotka liittyvät ehkä lähinnä
Itämeren viime kehitysvaiheisiin.



Kuva 36. Haulimalmista tehdyssä ohuthieessä näkyy varsin selvänä tummien ja vaaleitten kehien aiheuttama konsentrisen rakenne. Valkeat läikät ovat reikiä hieessä. 6×. Valok. E. Halme.

FIG. 36. A thin section across a round concretion showing a very clear zonal structure of alternating light and dark colored concentric layers. The white spots are holes in the thin section. 6×.

Yksi keino merimalmin iän ja kasvunopeuden määrittämiseksi saattaisi olla haulimalmien lustojen laskeminen sekä mahdollisesti havaittavan jaksollisuuden korreloiminen kasvuympäristössä ja -olosuhteissa esiintyvien ajallisten vaihtelujen vastaavaan jaksollisuuteen. On kuitenkin todettava, että lustot ovat monesti varsin epäselviä, kuten haulisaostumasta otetussa mikrokuvassa voidaan havaita (kuva 36). Kyseisestä hieestä on mikroskooppisessa tarkastelussa saatu lasketuksi 60 ± 10 lustoa. Koska haulin halkaisija on n. 13 mm, saadaan yksittäisten lustojen keskimääräiseksi paksuudeksi runsaat 0.1 mm. Mikäli malmiaineksessa havaittava epähomogeenisuus ja näin ollen myös lustojen muodostuminen johtuisi vuodenaikojen aiheuttamista muutoksista meriveden fysikokemiallisissa olosuhteissa, saataisiin tämän haulin iäksi noin 60 vuotta. Muodostumisnopeus 1 mm/10 vuotta olisi lähes satakertainen Petterssonin saamaan arvoon verrattuna, mutta samaa suuruusluokkaa Goldbergin ja Arrheniuksen ilmoittaman suurimman arvon kanssa.

Vuosisadan alkupuolella suoritetuissa verrattain laajoissa järvmalmitutkimuksissa todettiin käyttökelpoisten malmiesiintymien muodostuvan jopa parissakymmenessä vuodessa kasvunopeuden ollessa monissa tapauksissa peräti useita millimetrejä vuodessa (Aarnio, 1917). Koska Itämeri ja etenkin Perämeri muistuttavat olosuhteiltaan

ehkä enemmän järveä kuin valtamerta, saattaa edellä saatu arvo 1 mm/10 vuotta vastata todellisuutta. Näin ollen lustot saattaisivat ilmentää vuosikasvua. Toisaalta yritykset korreloida lustojen paksuudessa havaittavaa jaksollisuutta meressä tapahtuviin suolaisuuden ja lämpötilan sekä näistä johtuvan biologisen tuoton vuotuisiin vaihteluihin ¹⁾ eivät ole johtaneet tuloksiin.

Jatkotutkimuksia silmälläpitäen on fil. tri Aarno Voipion (suullinen tiedonanto) ehdottoma radiomangaaniin perustuva ikämääritys huomion arvoinen. Viime vuosien ydinkokeet ovat nimittäin synnyttäneet runsaasti radioaktiivista mangaania, jonka lisääntyminen luonnossa saattaisi Voipion mukaan olla havaittavissa myöskin tänä aikana muodostuneissa malmiaineiksissa (Paakkola ja Voipio, 1965).

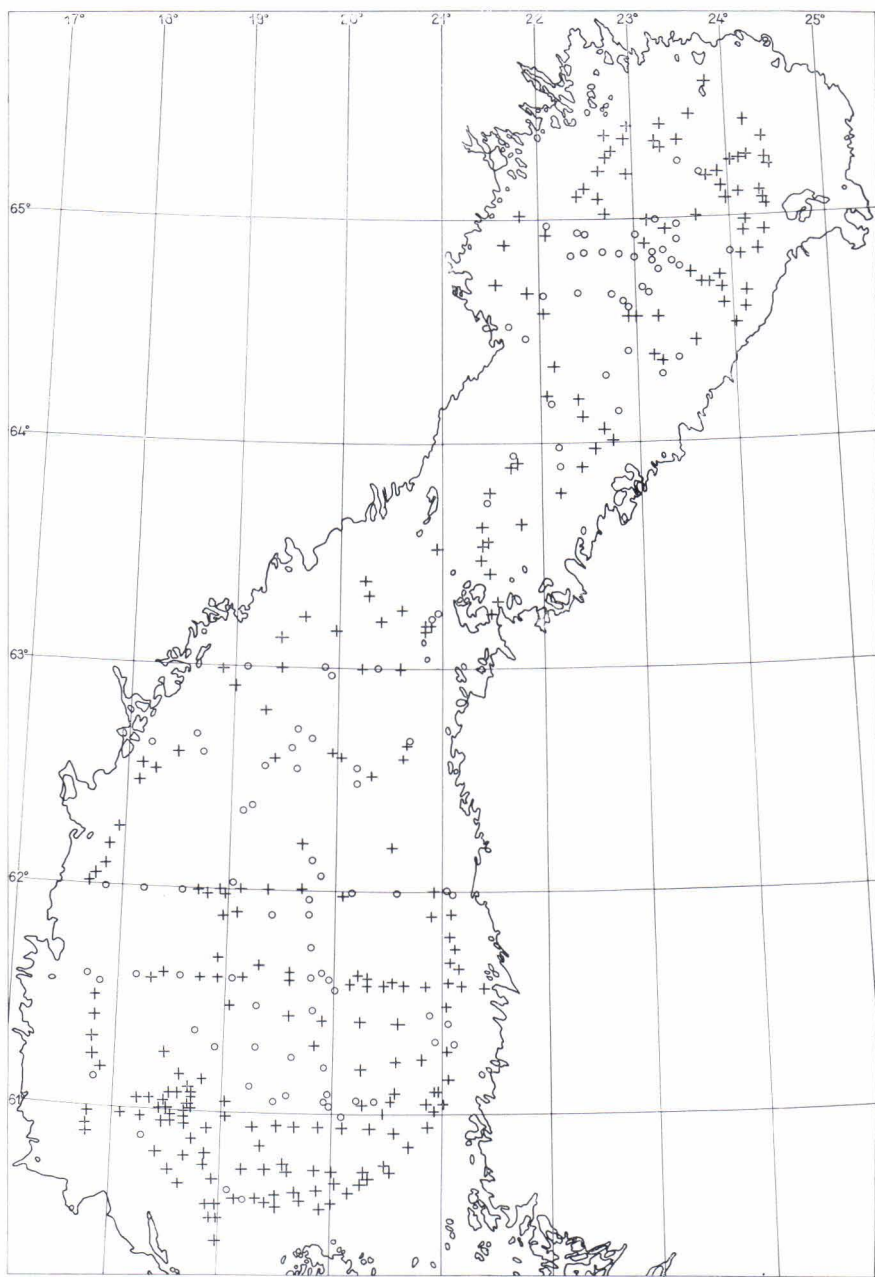
MERIMALMIN ESIINTYMINEN JA SEN KÄYTÄNNÖLLINEN MERKITYS

Karttaan kuvassa 6, sivulla 16 on merkitty kaikki tekijän tiedossa olevat merimalmiesiintymät. Kuten siitä käy ilmi, voidaan raudan ja mangaanin oksihydraateista muodostuneita saostumia tavata miltei kaikkialta Itämeren piiristä. Kartassa näkyvät tyhjat alueet eivät suinkaan aina merkitse malmiaineksen puuttumista vaan monesti sitä, ettei kyseisistä paikoista ole otettu pohjanäytteitä.

Kuva 37 on laadittu edesmenneen fil. lis. N—O. Laurellin jättämien muistiinpanojen perusteella. Siihen on merkitty vuoteen 1963 mennessä otetut pohjanäytteet. Laskettaessa merimalmipitoisten näytteiden prosentuaalinen osuus kaikista otetuista pohjanäytteistä päädytään Perämeren kohdalla arvoon 46 % ja Selkämerellä vastaavasti 39 %:iin. Näytteenottopaikan valintaperusteiden johdosta saattavat yllämainitut arvot koko merialueen huomioon ottaen olla jonkin verran liioiteltuja. Tämä johtuu siitä, että näytteitä on yleensä otettu jotakin tiettyä tarkoitusta varten. Esimerkiksi kivilaskuaineistoa kerättäessä on vältetty nykyisin liejusavella täyttyviä sedimentaatioalaita, koska niistä kokemuksen mukaan puuttuu kivilajimäärityksiin tarvittava karkeampi aines. Kaikista mahdollisista virhelähteistä huolimatta voidaan melkoisen varmasti esittää, että 10—20 % Suomea ympäröivien merien pohjan pinta-alasta on enemmän tai vähemmän rauta-mangaani-saostumien peitossa. Rikkaimmat esiintymät tuntuvat tehtyjen havaintojen perusteella sijaitsevan Perämeren keskiosassa noin 3000 km²:n laajuisella alueella. Pohjanäytteiden ja kaiku-luotainaineiston mukaan se on lähes yhtenäisen haulimalmikerroksen peittämä.

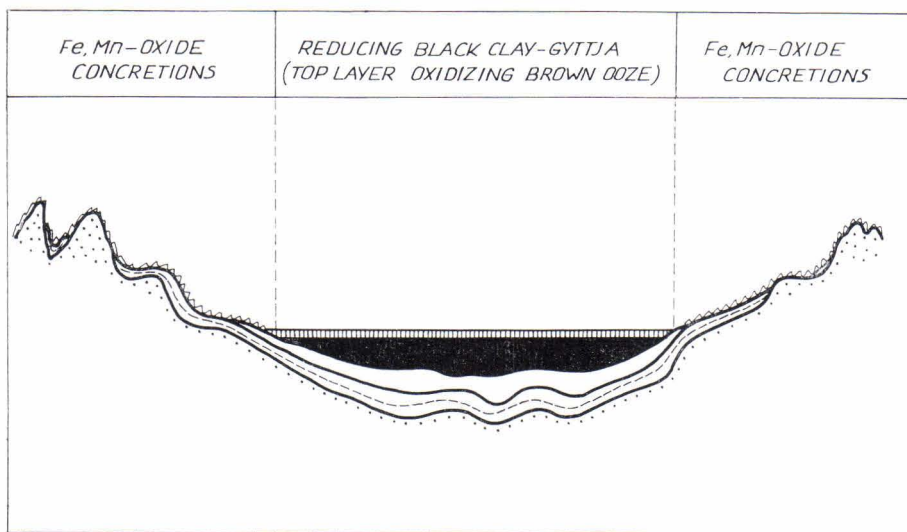
Merimalmin alueelliseen esiintymiseen näyttävät vaikuttavan raudan ja mangaanin saostumisprosessien ohella etupäässä vallitseva sedimentaatio ja pohjavirrat. Veden syvyydellä sen sijaan ei tunnu olevan sanottavampaa merkitystä, sillä merimalmia on tavattu sekä matalilta rannikkoalueilta että Itämeren alueen suurista syvänteistä (vrt. näytekuvaus, s. 17—28). Poikkeuksen muodostavat matalat rantavyöhykkeet.

¹⁾ Merentutkimuslaitoksen julkaisu. N:ot 82, 88, 92, 100, 105, 109, 120, 126, 129, 135, 142, 150, 163, 165, 192 ja 201. Merentutkimuslaitos, Helsinki.



KUVA 37. Geologisen tutkimuslaitoksen pohjanäytteet vv. 1956—1963. Renkailla on merkitty merimalmnia sisältävät näytteet; muut pohjanäytteet on merkitty risteillä. (N-O Laurellin mukaan).

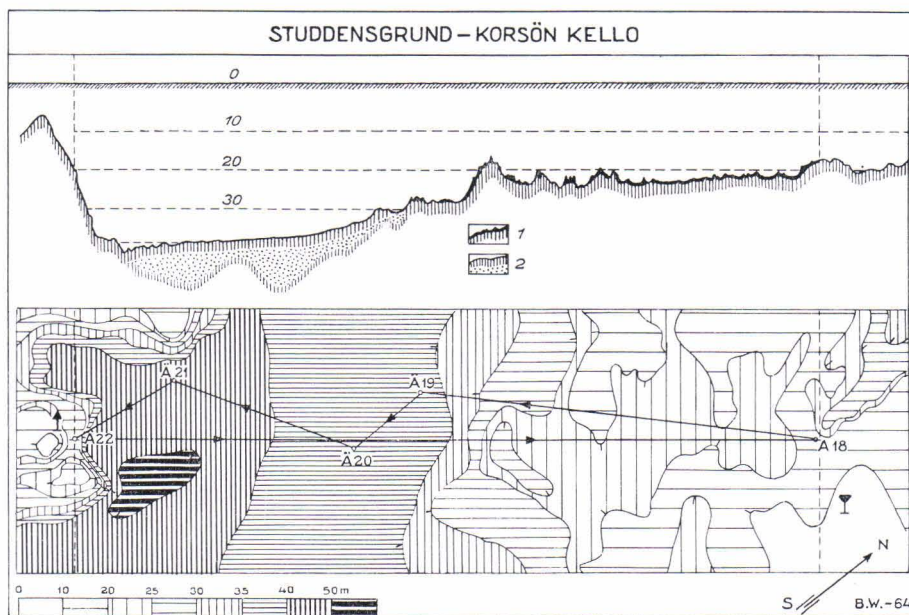
FIG. 37. Bottom samples taken by the Geological Survey of Finland in the years 1956—1963 according to N-O. Laurell (unpublished data). The samples containing concretions are marked with circles; the rest of the bottom samples with crosses.



H. I. -60

KUVA 38. Kaavakuva Pohjanlahden sedimentaatioaltaista. Postglasiaalisen mustan sulfidisaven pinnalla on 1—2 cm hapettavaa ruskeata liejua. Altaan reunojen glasiaalisen aineksen päällä on rauta-mangaani-saostumia. (H. Ignatius; julkaisematonta aineistoa).

FIG. 38. A schematic representation of depressions or basins with recent sediments in the Gulf of Bothnia. The sediments are usually black sulfidic clay covered by a thin layer (1—2 cm) of brown oxidizing ooze. Glacial deposits constituting the sea bottom around such a basin is often covered by concretions. (H. Ignatius; unpublished data).



KUVA 39. Ylhäällä on kaikudiagrammin, pohjanäytteiden sekä sukellushavaintojen mukaan piirretty profiili merenpohjasta Studdensgrundin ja Korsön kellon välillä Vaasan ulkosaaristossa. 1. hiekkatai savipohjalla merimalmia; 2. liejusavea (nykyaikaisia kerrostumia). Alakuva esittää ko. alueen pohjan yleistä topografiaa sekä luotauslinjat ja pohjanäytteiden ottopaikat (vrt. tekstiä s. 72).

FIG. 39. The upper picture is a profile of the sea floor between Studdensgrund and the Korsö buoy in the Vaasa archipelago drawn according to echo-soundings, bottom samples and diving observations. 1. sandy and clayey bottom covered by iron-manganese-concretions; 2. recent sediments of clay and mud. Below is a topographic chart of the area showing the echo runs and sampling sites.

Niissä kasvillisuus ja pohja-aineksen siirtyminen paikasta toiseen tuulen liikkeelle paneman veden vaikutuksesta estävät saostumien muodostuksen. Hydrostaattisella paineella ei näissäkään tapauksissa liene merkitystä.

Kuvassa 38 esitetty H. Ignatiuksen laatima piirros ilmentää hyvin sedimentaation vaikutusta merimalmin esiintymiseen. Hänen tietämänsä mukaan ei merimalmia esiinny nykyään täyttyvissä savialtaissa. Pohjatopografian korkeissa kohdissa, joihin savi-liejua ei muodostu, voidaan Fe-Mn-saostumia sen sijaan tavata. Aktiivisen sedi-mentaation alueellisuutta säännöstelevät vuorostaan merivirrat. Niillä on yleensä pohjan topografiaa tasoittava vaikutus, jollaisesta kuvassa 39 esitetty alue on hyvä esimerkki. Siinä matalat kohdat pysyvät veden virtailun ansiosta paljaina meri-malmin muodostumista haittaavasta lietteestä. Syvemmissä osissa (yli 30 m), jonne aines kerrostuu, ei malmia yleensä esiinny.

Kuten edellä todettiin on Fe-Mn-saostumia miltei kaikkialla Suomen merialueilla ja ne peittävät varovaistenkin arvioiden mukaan 10 % meren pohjasta; pintatiheys on ehkä noin 0.5 kg/m^2 (keskimääräinen om.p. n. 2.8 ja metallipitoisuus: n. 20 % Fe ja 6 % Mn). Huomautettakoon kuitenkin, että esimerkiksi Perämeren keskiosassa (mm. näytteet CIII ja Å7) on merimalmia peräti $7\text{--}8 \text{ kg/m}^2$, keskimääräinen metalli-pitoisuus n. 20 % Fe ja 15 % Mn. Kymmenen neliökilometrin alalla olisi näin ollen yhtäpaljon merimalmia kuin järvimalmin vuotuinen nosto (74 000 tonnia) oli sen ollessa suurimmillaan vuonna 1875 (Saksela, 1964). Koska vielä viimeksi käytyjen sotien aikana nostettiin jonkin verran järvimalmia sen mangaanin takia, voitaisiin myös merimalmeilla ajatella olevan käytännöllistä merkitystä. Kuljetuksen kannalta merimalmi on edullisemmassa asemassa kuin järvimalmit. Toisaalta sen nosto yli sadankin metrin syvyydestä saattaisi olla vaikeata siitäkin huolimatta, että Mero (1960, 1965) katsoo valtamerien mangaanimyhkyjen noston useiden tuhansien metrien syvyydestä olevan mahdollista ja lähitulevaisuudessa jopa taloudellisesti kan-nattavaa.

Kiitän geologisen tutkimuslaitoksen ylijohtajaa prof. V. Marmoa luvasta julkaista tutkimukseni laitoksen sarjassa. Kiitollisuuden velassa olen niinikään prof. M. Sakselalle, jonka johdolla laadin tämän kirjoituksen runkona olleen pro gradu-tutkielman. Prof. E. Hyypän suostumuksella sain osallistua fil. tri H. Ignatiuksen ja edesmenneen fil. lis. N-O. Laurellin johdolla m/s Arandalla suori-tettaviin merigeologisiin tutkimuksiin, jolloin saatoin kerätä tarvitsemaani näyteaineistoa. Etenkin Laurellin apu sekä näytteenotossa että myöhemmin laboratoriotyössä oli erittäin arvokasta. Myös monet muut m/s Arandan meriretkikuntiin osallistuneet henkilöt ovat auttaneet minua työssäni. Lisäksi kiitän kaikkia niitä merentutkimuslaitoksen, Helsingin yliopiston geologian laitoksen ja geologisen tutkimuslaitoksen henkilöitä, jotka ovat antaneet virka-apua tutkimusteni eri vaiheissa.

Summary:

IRON-MANGANESE CONCRETIONS FROM THE GULF OF BOTHNIA AND THE GULF OF FINLAND

The present work is a preliminary study of the precipitates of hydrous iron and manganese oxides occurring as nodules and crusts in the uppermost layer of the sea floor in the Gulfs of Bothnia and Finland. The bulk of the material investigated was collected in the summer of 1963 on board *r/v Aranda* during her annual cruises in the Baltic and adjoining seas. The chemical and mineralogical laboratory investigations were made at the Geological Institute of the University of Helsinki and at the Geological Survey of Finland.

The majority of the samples of concretions were taken with the van Veen marine grab, although also a Züllig-corer (Züllig, 1953) and an underwater sampler (Worzel, 1948) were utilized. Diving with SCUBA¹⁾ equipment was used extensively for underwater observations, photography and sampling in shallow water. The fact that sound pulses from echo-sounding apparatus are well reflected by concretions made it possible to distinguish between a soft bottom overlain by concretions from one void of them. (cf. Fig. 2, p. 12). Since however a thin veneer of sandy material on top of softer sediments gave an echo similar to that caused by concretions, echo grams were not so much used for determining the possible existence of iron-manganese precipitates as for eliminating areas of active sedimentation void of concretions.

Physical form and structure of concretions

The present concretions may in accordance with their fresh water counterparts (i.e. lacustrine ores; Aarnio 1917) be divided according to physical form into three distinct groups:

- (1) Pea-shaped concretions (either spherical or spheroidal with diameters up to a few centimeters),
- (2) ring-shaped concretions (girdles of concretionary material around suitable nuclei, e.g. pebbles), and,
- (3) flat concretions grading from rusty stains and crusts to relatively thick (over 1 cm) sheets.

Exceptionally thick slabs (up to 10 cm) of concretionary material exhibiting a skeleton of varved clay have been classified as belonging to the Korsö-type of flat concretions (occurring in considerable quantity especially in the vicinity of the Korsö buoy in the Vaasa archipelago).

The round pea-shaped concretions when cut in half exhibit a distinct concentric structure accentuated by alternating dark brown and light, reddish grey layers (Figs. 9 and 36). According to chemical analyses the dark brown layers are rich in manganese while the light, reddish layers consist mainly of iron (cf. Appendix 1, analyses nos. 8 and 9). A nodule with a diameter of abt. 13 mm was made up of 60 ± 10 paired layers (as counted from a thin section), giving an average thickness of abt. 0.1 mm per pair, i.e. a light and a dark layer. It was generally observed that the larger the nodule the more it deviated from the ideal spherical shape. Also typical of the larger nodules was a mam-millated surface. Intergrowth and coalescence of pea-shaped concretions to form large aggregates (Fig. 1) seems to be a rare phenomenon.

¹⁾ SCUBA = Self Contained Underwater Breathing Apparatus

The ring-shaped concretions are formed around suitable nuclei, generally pebbles or some other objects protruding somewhat above the general sea floor. The rings exhibit in cross section a concentric structure of alternating brown and reddish layers similar to those of the previous group. The girdle of concretionary material forming the ring is generally convex on the upper surface often accentuated by mammillary outgrowths. The underside is either flat or concave due to partial corrosion (Figs. 7, 11, 12 and 13).

The third group, classified under the name of flat concretions consists of crusts, sheets and slabs. They generally exhibit layered structures that are either of primary origin reflecting variations in sedimentation and precipitation of detrital and concretionary material or represent relict structures as is the case with the concretions of the Korsö-type. The latter namely consist of a skeleton of varved glacial clay impregnated with chiefly iron compounds (cf. Appendix 1, analyses nos. 23—26) and coated with a thin layer (1—2 mm) of rather pure concretionary material. They generally occur as separate lumps or slabs up to 10 cm thick (Figs. 5, 15, 33 and 35). The flat sheet-like concretions proper are usually only a few millimeters to about one centimeter thick covering considerable areas of the sea floor under a more or less continuous veneer of concretionary material (Fig. 14). Contrary to the previous groups the layered or banded structure is mainly due to variations in the concentration of detrital material and not in the chemical composition of the concretionary material itself. Fragments exhibiting lateral growth in the form of a ring-shaped concretion or vertical growth in the form of mammillae must be considered exceptions of this rule.

Chemical composition of the concretions

The major constituents of the concretions are hydrous oxides of iron and manganese. The proportions of these metals vary greatly with the type of sample and to some extent with location. During the precipitation of iron and manganese also considerable amounts of detrital matter present in the water is entrapped in the forming nodule. It consists mainly of fragmentary quartz and feldspars constituting the insoluble fraction of Appendix 1. The relation metal to detritus is chiefly controlled by the rates of sedimentation and accretion of concretionary material. The sum of $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MnO} +$ insoluble matter is rather constant for all samples being $75 \pm 8 \%$.

The manganese/iron ratio on the other hand is probably mainly controlled by physicochemical conditions prevailing in the water/sediment interface. As seen in Fig. 18, p. 43, the Mn/Fe ratio for the round pea-shaped concretions is generally well above 0.5 exceeding in some cases unity. The flat concretions being poor in manganese are characterized by a ratio of 0.1—0.2 or less. The ring-shaped concretions have a Mn/Fe ratio of 0.2—0.5 being intermediate to the previous types.

The diagram in Fig. 19, p. 44, shows a rather striking relation between the Mn/Fe ratio and the diameter of round concretions. Since the size of a concretion is an indication of its relative age it may be inferred from the diagram that the conditions governing the precipitation of iron and manganese are continuously changing. The tendency in the Bothnian Bay seems to be towards a higher ratio the opposite being possibly the case in the Bothnian Sea.

Even though only four samples were analyzed for phosphorus a very close relation between phosphorus and iron appears to exist in the concretions (cf. Table 6, p. 45). According to Hutchinson (1957), iron and phosphorus tend to form a highly insoluble precipitate of ferric phosphate. If however manganese (Mn^{4+}) is present, ferric hydroxide will be precipitated at the expense of the phosphate. Thus it is clear that the more manganese is being precipitated the less phosphorus can be bound to the iron. It is also interesting to note that the present concretions contain considerably more phosphorus than their lacustrine and marine counterparts (cf. Table 7, p. 45).

Ten samples of concretions were analyzed for 12 minor elements. The results are plotted in Table 8, p. 47, and in Fig. 20, p. 48. The presence of the elements Sn, Be, Ga and Ge could not be spectrochemically ascertained and are hence omitted from table 8. The divalent metals (Cu, Ni, Co, etc.) are less enriched in Baltic concretions than in deep sea manganese nodules being probably an indication of the much faster accretion of the former.

Mineralogy of the concretions

The mineralogical composition of the concretions was studied by X-ray diffraction and DTA methods. Since the concretions are rather recent formations and the ageing of amorphous gels in an aquatic environment is a slow process, the iron and manganese compounds, as anticipated, were found to be very poorly crystallized (cf. Fig. 25, p. 58). The presence of goethite, pyrolusite and probably also manganite, cryptomelane and manganous-manganite may be inferred from the DTA and X-ray diffraction data (cf. Fig. 21 and Tables 9, 10 and 11).

The formation and occurrence of concretions

According to field investigations and taking into consideration the known physicochemical conditions prevailing in the bottom sediments and sub-bottom waters (e.g. Hartmann, 1965) the following tentative explanation for the formation of iron-manganese concretions in the Gulfs of Bothnia and Finland may be given. Bottom sediments contain large amounts of iron and manganese derived mainly from continental sources in the course of normal marine sedimentation. Due to the relatively high concentrations of organic matter present in the sediments anaerobic bacteria may create a reducing environment. Ferric iron will thus be reduced to its soluble ferrous form and tetravalent manganese will likewise be reduced to its soluble divalent form. Due to the prevailing concentration gradients, the divalent iron and manganese diffuse up towards the surface of the sediment. Upon reaching the oxygenated sub-bottom water they are oxidized and precipitated as hydrous gels that either participate in the formation of concretions, are reburied in the sediment or are transported by bottom currents elsewhere.

Physicochemical or possibly microbiological processes may cause the precipitation and coagulation of the gels of iron and manganese oxides to coalesce around suitable nuclei. Either pea-shaped or ring-shaped concretions are thus formed depending on local conditions. The former type is generally associated with rather soft fine-grained sediments. The typical setup is a muddy sediment on top of which the nodules, interbedded with coarser sediments, are found forming a layer 1–2 cm thick. Since the formation of ring-shaped concretions (Fig. 29) requires the presence of suitable nuclei they are typical of sandy and gravelly bottoms.

The sheets and crusts of concretionary material are derived from matter settling down from overlying waters. Mammillary outgrowths on the upper surface and lateral growth of the edges are however probably nourished by material originating from the underlying sediments.

The flat concretions of the Korsö-type have an origin quite different from that of the other types. They consist of varved clay broken into pieces by bottom currents and slowly impregnated by diffusing iron and to a lesser extent manganese (cf. Fig. 32). In the later phase of evolution they are covered by a thin layer of concretionary material that grows in thickness at the same time acquiring quite bizarre shapes (Figs. 33–35).

The rate of formation of the concretions is probably a function of the quantity of iron and manganese available and of the processes, physicochemical or possibly biological (cf. Figs. 26 and 27), causing the precipitation and coagulation of the material. Accumulation rates of the order 0.01–0.1 mm/yr are probable although local variations may be considerable.

According to bottom samples, echo-soundings and diving observations apparently 10–20 % of the sea floor area in the Gulf of Bothnia is more or less covered by iron-manganese concretions with a mean surface concentration of say 0.5 kg/m² (average sp.g. 2.8). The central part of the Bothnian Bay is probably exceptionally rich in concretions since bottom samples indicate a mean surface concentration of approximately 5 kg/m² with a metal content of 15–20 % Fe and 10 % Mn. Because of the limited number of samples taken no estimates for the surface concentrations of concretions in the Gulf of Finland have been made.

KIRJALLISUUTTA

References

- AARNIO, B. (1917) Järvimalmit eräissä Pusulan, Pyhäjärven, Lopen, Someroniemen ja Tammelan järvissä. *Geotekn. Tied.* No. 20.
- ASCHAN, O. (1908) Humusämnen i de nordiska inlandsvattnen samt deras inverkan på sjömalternas bildning. *Bidrag. t. kännedom om Finlands Natur o. Folk* No. 66.
- BROWN, G., editor (1961) *The X-ray Identification and Crystal Structures of Clay Minerals*. Min. Soc. London.
- BUCHERT, H. (1953) Die Bildungsbedingungen mariner Eisenerzlagerstätten. *Chemie d. Erde*, Bd. 16, No. 1.
- BUTKEVIČ, V. S. (1928).
- БНТРЕВИЧ, В. С. (1928) Образование морских железо-марганцевых отложений и участвующие в нем микроорганизмы. *Тр. Морск. Научн. Инст.* т. 3, в. 3.
- COLE, W. F., WADSLEY, A. D. and WALKLEY, A. (1947) An X-ray Diffraction Study of Manganese Dioxide. *Trans. Electrochem. Soc.* No. 92.
- GOLDBERG, E. D. (1954) Marine Geochemistry 1. Chemical Scavengers of the Sea. *Jour. Geol.* V. 62, pp. 249—265.
- (1963) Mineralogy and Chemistry of Marine Sedimentation. *Submarine Geology*, by F. P. Shepard, 2nd ed. Harper & Row, New York.
- GOLDBERG, E. D. and ARRHENIUS, G. O. S. (1958) Chemistry of Pacific Pelagic Sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, V. 13, pp. 153—212.
- GOLDSCHMIDT, V. M. (1954) *Geochemistry*. Oxford University Press.
- GORŠKOVA, T. I. (1961).
- ГОРЩКОВА, Т. И. (1961) Осадки Рижского залива. *Труды НИИРХ, СНХ Латв. ССР, III*. Рига.
- GRIPENBERG, STINA (1934) A Study of the Sediments of the North Baltic and Adjoining Seas. *Meren-tutk.lait. julk.* No. 96.
- HARCOURT, G. ALAN (1942) Tables for Identification of Ore Minerals by X-ray Powder Pattern. *Am. Min.* V. 27, pp. 63—113.
- HARTMANN, MARTIN (1964) Zur Geochemie von Eisen und Mangan in der Ostsee. *Meyniana*, Bd. 14.
- HJULSTRÖM, FILIP (1955) Transportation of Detritus by Moving Water. Pp. 5—31, *Recent Marine Sediments*; edited by P. D. Trask. Murby, London.
- HUTCHINSON, G. E. (1957) *A Treatise on Limnology. I. Geography, Physics and Chemistry*. John Wiley & Sons, New York.
- IGNATIUS, HEIKKI (1958 a) On the Rate of Sedimentation in the Baltic Sea. *C. R. Soc. géol. Finlande* 30. *Bull. Comm. géol. Finlande* No. 180.
- (1958 b) Itämeren pohjan tutkimisesta. *Vuoriteollisuus—Bergshanteringen*, 16 vsk., pp. 37—41.
- (1964) *Merigeologiaa Itämeren piirissä*. *Natura* No 1. Helsinki.
- KALINENKO, V. O., (1949).
- КАЛИНЕНКО, В. О. (1949) Происхождение железо-марганцевых конкреций. *Микробиология*, т. 18, в. 6.
- KINDLE, E. (1932) Lacustrine Concretions of Manganese. *Amer. Jour. Sci.*, Ser. 5, 24, No. 144, pp. 496—564.
- KUENEN, PH. H. I. (1960) *Marine Geology*. John Wiley & Sons, New York.
- KULP, J. LAURENCE and PERFETTI, JOSE N. (1950) Thermal Study of Manganese Oxide Minerals. *Min. Mag.* V. 29, No. 210, pp. 239—251.

- KULP, J. LAURENCE and TRITES, ALBERT F. (1951) DTA of Natural Hydrous Ferric Oxides. *Am. Min.* V. 36, pp. 23—44.
- KUZNETSOV, S. I., IVANOV, M. V. and LYALIKOVA, N. N. (1963) *Introduction to Geological Microbiology*; edited by C. H. Oppenheimer. McGraw-Hill, New York.
- LJUNGGREN, PONTUS (1955 a) Geochemistry and Radioactivity of Some Mn and Fe Bog Ores. *Geol. Fören. i Stockholm Förh.* Bd. 77, pp. 33—44.
- »— (1955 b) DTA and X-ray Examination of Fe and Mn Bog Ores. *Geol. Fören. i Stockholm Förh.* Bd. 77, pp. 135—147.
- LODDING, WILLIAM and HAMMEL, LAURENCE (1960) Differential Thermal Analysis of Hydroxides in Reducing Atmosphere. *Anal. Chem.* V. 32, pp. 657—662.
- MANHEIM, FRANK T. (1961) A Geochemical Profile in the Baltic Sea. *Geochim. Cosmochim. Acta* V. 25, pp. 52—70.
- MARMO, VLADI (1953) Supergene Alteration of Pyrrhotite in the Sulphide-Bearing Schists at Nokia, Southern Finland. *Bull. Comm. géol. Finlande* 159.
- MATHIESON, A. MCL. and WADSLEY, A. D. (1950) The Crystal Structure of Cryptomelane. *Am. Min.* V. 35, pp. 99—101.
- MERO, JOHN L. (1960) Minerals on the Ocean Floor. *Scientific American*, V. 203, No. 6.
- »— (1965) *The Mineral Resources of the Sea*. Elsevier, London.
- NORDSTRÖM, S. (1965) Itämeren vesien pH-arvoista. *Julkaisematonta aineistoa. Merentutkimuslaitos.*
- OLAUSSEN, E. and UUSITALO, S. (1963) On the Influence of Seismic Vibrations on Sediments. *C. R. Soc. géol. Finlande* 35. *Bull. Comm. géol. Finlande*. 212.
- PAAKKOLA, OLLI and VOIPPIO, AARNO (1965) Strontium-90 in the Baltic Sea. *Suomen Kemistilehti*, 38 vsk., No. 1 B, pp. 11—17.
- PEACOCK, M. A. (1942) On Goethite and Lepidocrocite. *Trans. Roy. Soc. Canada, Section IV*, pp. 107—118.
- PERFIL'EV, B. V., (1926).
- ПЕРФИЛЬЕВ, Б. В. (1926) Новые данные о роли микробов в рудообразовании. *Изв. Геол. комит.* т. 45, № 7.
- PERFIL'EV, B. V. & GABE, D. R., (1964).
- ПЕРФИЛЬЕВ Б. В. и ГАБЕ Д. Р. (1964) Изучение методом микробного пейзажа бактерий накапливающих марганец и железа в донных отложениях. *Изд. «Наука» Акад. Наук СССР. Лаборат. гидрогеол. проблем*, ред. М. С. Гуревич.
- PETTERSSON, HANS (1943) Manganese Nodules and the Chronology of the Ocean Floor. *Göteborgs Kungl. Vet. o. Vitth. Samh. Handl.* 6. följden, Ser. B, Bd. 2, No. 8.
- SAKSELA, MARTTI (1964) *Malmit*. Pp. 125—172, *Suomen Geologia, toim. K. Rankama. Kirjayhtymä, Helsinki*.
- SCHNEIDERHÖHN, HANS (1962) *Erzlagertstätten — Kurzvortrag zur Einführung und Wiederholung*. Springer Verlag, Berlin.
- SHAPIRO, L. and BRANNOCK, W. W. (1956) Rapid Analysis of Silicate Rocks. A Contribution to Geochemistry. *U. S. Geol. Survey, Bull.* 1036-C, pp. 19—56.
- SHEPARD, FRANCIS P. (1963) *Submarine Geology*. Harper & Row, New York. 2nd ed.
- SILFVERBERG, L. (1957) Chemical Determination of Soil Organic Matter. A Critical Review of Existing Methods. *Royal Swed. Geotech. Inst. Proc.* No. 15.
- VELTHEIM, VALTO (1962) On the Pre-Quaternary Geology of the Bottom of the Bothnian Sea. *Bull. Comm. geol. Finlande* 200.
- WINTERHALTER, B. (1963) Vedenalaista geologiaa. *Geologi*, 15 vsk., pp. 109—110.
- »— (1966) Kamera veden alle. *Tekn. Maa ilma*, 22 vsk., No. 5, pp. 44—47.
- WORZEL, J. L. (1948) Ocean Bottom Sampler for Ships Underway. *Geophysics*, V. 13, pp. 452—456.
- ZÜLLIG, H. (1953) Ein Neues Lot zur Untersuchung der obersten Schlammschichten, zur Messung der Sedimentabsatzes und zur Erfassung bodennaher Wasserschichten. *Schweiz. Z. Hydrologie*, Bd 15, p. 275.

LIITE 1
Rauta- ja mangaanipitoisuudet eräissä merimalminäytteissä.¹

APPENDIX 1
Iron and manganese in Baltic concretions.¹⁾

Anal. N:o	Näyte Sample N:o	Sijainti Location	Syvyys Depth (m)	Fe ₂ O ₃ %	MnO %	MnO Fe ₂ O ₃	Liukenenematon aines ²⁾ Insoluble residue ²⁾	Näytteen laatu Type of sample
1	P20/58	65 04.0 N 23 21.0 E	92	39.3	7.8	0.20	—	Haulisaostuma, Ø~2 cm <i>Round concretion</i>
2	R6A/63	64 58.5 N 23 28.0 E	83	19.0	18.2	0.96	—	Haulisaostuma, Ø 4 mm <i>Round concretion</i>
3	F12A/63	64 56.0 N 22 18.0 E	72	18.1	22.5	1.24	—	Multamaisia haulisaostumia, Ø 2—4 mm <i>Earthy, round concretions</i>
4	Ä3/63	64 51.0 N 22 18.0 E	59	41.2	17.0	0.41	—	Kehäsaostuma (pieni kivi saostumiskes- kuksena) — <i>Ring-shaped concretion (a small pebble as nucleus)</i>
5	Ä7/63	64 51.5 N 22 47.0 E	78	22.5	23.5	1.04	27.8	Haulisaostuma, Ø 0.5 cm — <i>Round concretion</i>
6	»	»	78	25.6	21.2	0.83	—	Haulisaostuma, Ø 1 cm — <i>Round concretion</i>
7	»	»	78	26.9	17.3	0.64	29.9	Haulisaostuma, Ø 1.5 cm — <i>Round concretion</i>
8	»	»	78	21.0	22.7	1.08	21.0	Haulisaostuman tummanruskeata lustoi- nesta — <i>Material from the dark brown layers of a round concretion</i>
9	»	»	78	29.0	10.3	0.36	24.9	Edellisen saostuman vaaleata, punertavaa lustoainesta — <i>Material from the light reddish layers of the above concretion</i>
10	CIV/63	64 51.0 N 23 09.5 E	78	25.0	0.25	0.01	—	Levyosaostuma, paksuus 2 mm — <i>Crust of concretionary material, thickness 2 mm</i>
11	»	»	65	31.2	13.7	0.44	—	Haulisaostuma, Ø 1.5 cm — <i>Round concretion</i>
12	Ä11/63	64 47.0 N 23 12.0 E	82	20.3	4.0	0.20	—	Levyosaostuma, paksuus 6—7 mm — <i>A flat concretion 6—7 mm thick</i>
13	CIII/63	64 42.0 N 23 05.0 E	74	30.9	17.5	0.57	—	Haulisaostuma, Ø 1.3 cm <i>A round concretion</i>
14	»	»	74	38.2	3.5	0.09	—	Levyosaostuma, paksuus 4—5 mm <i>A flat concretion 4—5 mm thick</i>
15	P9/58	64 38.0 N 22 55.0 E	79	33.1	4.5	0.14	—	Syöpynyt levyosaostuma <i>A corroded flat concretion</i>
16	»	»	79	27.5	21.8	0.79	—	Haulisaostuma, Ø 1.3 cm <i>A round concretion</i>
17	P7A/58	64 08.5 N 22 47.5 E	85	38.2	1.5	0.04	—	Levyosaostuma, paksuus n. 5 mm <i>A flat concretion abt. 5 mm thick</i>
18	15A/56	63 59.2 N 22 11.5 E	54	36.9	2.8	0.08	37.1	Ohut levyosaostuma — <i>A thin flat concretion</i>
19	S4/63	64 04.0 N 21 26.5 E	105	28.1	2.5	0.09	—	Pehmeä punertava levymalmi, paksuus 2— 4 mm — <i>Soft, earthy, concretion 2—4 mm thick</i>
20	S3/63	63 57.5 N 21 45.0 E	70	30.0	15.5	0.52	—	Kehäsaostuma (kilpimalmi) — <i>A ring-shaped concretion (a skirt-like ring around a pebble)</i>
21	»	»	70	22.5	8.0	0.35	—	Levyosaostuma, jonka yläpinta on nystyrä- mäinen — <i>A flat concretion with a botryoidal top surface</i>
22	24/56	63 45.5 N 21 27.0 E	55	33.1	12.5	0.38	23.0	Syöpynyt paksu levyosaostuma, paksuus 1 cm — <i>A corroded slab-like concretion 1 cm thick</i>
23	Ä18/63	63 14.5 N 20 54.2 E	19	16.9	0.5	0.03	—	Paksu levyosaostuma (Korsö-tyyppinen harkkomalmi) — <i>A thick slab-like concretion of the Korsö-type</i>
24	»	»	19	28.5	1.1	0.039	44.0	Edellisen saostuman tumma kuoriosaa <i>The dark crustal material from the above concretion</i>

Anal. N:o	Näyte Sample N:o	Sijainti Location	Syvyys Depth (m)	Fe ₂ O ₃ %	MnO %	MnO Fe ₂ O ₃	Liukenematon aines ²⁾ Insoluble residue ²⁾	Näytteen laatu Type of sample
25	Ä18/63	63 14.5 N 20 54.2 E	19	7.2	0.7	0.097	78.9	Saman saostuman vaalea sisäosa — <i>The light central part of the same concretion</i>
26	Ä19/63	63 13.0 N 20 51.0 E	24	30.6	1.0	0.03	—	Paksu harkkomalmi — <i>A thick slab-like concretion</i>
27	11A/56	62 59.1 N 20 12.6 E	65	31.3	0.6	0.02	44.0	Voimakkaasti syöpynyt harkkomalmi, paksuus 1 cm — <i>A heavily corroded flat concretion 1 cm thick</i>
28	»	»	65	30.6	0.5	0.02	45.8	Kuten edellinen, mutta paksumpi — <i>A thicker specimen from the same sample as above</i>
29	»	»	65	33.1	1.8	0.05	37.8	Edellisen saostuman kuoriosia — <i>Crustal material from the above concretion</i>
30	28B/56	62 43.4 N 18 38.3 E	88	19.4	0.6	0.03	58.4	Ohutkuorinen paksu harkkomalmi <i>A thick slab-like concretion with a very thin crustal part</i>
31	»	»	88	25.0	0.9	0.03	48.7	Paksukuorinen harkkomalmi — <i>A slab-like concretion with a thick crustal part</i>
32	12A/56	62 40.7 N 20 40.2 E	32	31.3	0.3	0.01	51.9	Syöpynyt harkkomalmi <i>A corroded slab-like concretion</i>
33	F23/63	62 39.9 N 19 31.0 E	130	34.0	11.2	0.33	26.3	Haulisaostuma, Ø 3—4 mm <i>Round concretions (grains)</i>
34	»	»	130	32.8	10.7	0.33	29.9	Haulisaostumia, Ø 1.5—2 mm <i>Round concretions (grains)</i>
35	»	»	130	24.7	9.5	0.38	42.6	Haulisaostumia, Ø 0.75 mm <i>Round concretions (grains)</i>
36	5/56	62 20.2 N 19 05.5 E	91	29.4	19.0	0.65	—	Haulisaostumia, Ø ~ 5 mm <i>Round concretions</i>
37	3/56	61 34.2 N 17 49.0 E	53	32.4	0.2	0.006	44.2	Syöpynyt harkkomalmi <i>A corroded slab-like concretion</i>
38	4/56	61 34.2 N 18 33.2 E	63	32.7	0.3	0.009	43.5	Ohut levysaostuma, paksuus n. 2 mm <i>A thin flat concretion abt. 2 mm thick</i>
39	6/56	61 34.2 N 20 00.0 E	110	36.3	11.2	0.31	20.6	Haulisaostumia, Ø 3 mm — <i>Round concretions</i>
40	»	»	110	28.4	23.0	0.81	24.1	Haulisaostumia, Ø 6—8 mm <i>Round concretions</i>
41	Ä23/63	61 20.0 N 20 57.0 E	54	36.9	4.5	0.12	38.4	Syöpynyt harkkomalmi <i>A corroded slab-like concretion</i>
42	36/56	60 59.0 N 20 04.9 E	116	28.1	2.3	0.08	44.1	Levysaostuma, paksuus 1 cm <i>A flat concretion 1 cm thick</i>
43	2A/56	60 36.9 N 19 03.1 E	60	42.3	3.5	0.08	26.0	Ohut levysaostuma, paksuus n. 3 mm <i>A thin flat concretion abt. 3 mm thick</i>
44	N4/63	60 08.1 N 21 14.2 E	30	25.6	3.2	0.12	—	Muodoton pehmeä merimalmin kimpale <i>A formless lump of concretionary material</i>
45	F58A/63	59 35.0 N 22 58.0 E	63	22.5	15.5	0.69	—	Haulisaostumia, Ø 3 mm <i>Round concretionary grains</i>
46	N3/63	59 47.7 N 23 11.9 E	20	44.7	13.5	0.30	—	Kehäsaostuma (kilpimalmi) <i>A concretionary skirt around a pebble</i>
47	Z705/63	59 49.0 N 24 45.0 E	64	2.98	0.32	0.11	87.6	Züllig-näytteen kärkeä hiekkainen yläosa jossa pieniä saostumia — <i>The coarse (sandy) upper part of a Züllig-core with embedded grains of concretionary material</i>
48	»	»	64	5.78	0.04	0.007	66.3	Züllig-näytteen alempi savinen osa <i>The clayey lower part of the same Züllig-core</i>
49	N2/63	60 08.6 N 25 08.6 E	20	53.1	9.0	0.17	—	Kehäsaostuma (kilpimalmi) — <i>A ring-shaped concretion as a skirt around a pebble</i>
50	N1/63	60 09.2 N 25 10.7 E	17	33.7	5.5	0.16	—	Harkkomalmi — <i>A slab-like concretion</i>
51	R/62	60 25.9 N 26 57.8 E	18	35.0	17.5	0.5	18.0	Kehäsaostuma (kilpimalmi) — <i>A ring-shaped concretion as a skirt around a pebble</i>
52	Ä31/63	60 25.5 N 27 23.5 E	18	53.2	13.0	0.24	—	Kehäsaostuma (rahamalmi) <i>A ring-shaped concretion (penny ore)</i>

1) Painoprosentteina ilmakeivasta aineksesta — *In weight percent on an air-dried sample basis*2) Liotettu rikkihappoon hapettamalla samalla vetysuperoksidilla. *Dissolved in sulphuric acid combined with oxidation in hydrogen peroxide*

