

СЕДИМЕНТОЛОГИЯ

УДК 551.352:553.32

ОКЕАНСКИЕ МАРГАНЦЕВЫЕ МИКРОКОНКРЕЦИИ КАК ИНДИКАТОРЫ УСЛОВИЙ СЕДИМЕНТАЦИИ

В.Н. Свальнов

Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, г. Москва

На основе комплексного изучения протосингенетических марганцевых микроконкреций показано, что они образуются преимущественно на разделе вода-дно, имеют краткий период формирования, чутко реагируют на изменения фациальной обстановки, скорости седиментации, условий сингенеза и адекватно отражают в своем составе эти изменения в момент зарождения, т.е. являются высокоинформативным объектом при исследовании условий седиментации.

Ключевые слова: марганцевые микроконкреции, условия формирования, химический состав, спектры редкоземельных элементов, условия седиментации, Мировой океан.

Марганцевые микроконкреции (МК) представляют собой разнообразные по форме протосингенетические аутигенные рудные стяжения размером менее 2 мм, образованные в океане коллоидно-химическими, хемосорбционно-каталитическими и микробиологическими процессами в основном вблизи раздела вода-дно. По данным К.Мацумото [28], микроконкреции («гранулярные частицы») встречаются как в речной, так и в морской воде. Изучение минерального состава пелагических осадков показало, что МК формируются обычно в самой верхней пленке жидкого ила [12], являясь самостоятельной формой концентрирования оксигидроксидов марганца и железа на начальной стадии рудного процесса в океане.

Наиболее благоприятные условия формирования и захоронения МК существуют в областях пелагического литогенеза [13]. Образуются МК и в приконтинентальных зонах, но после захоронения неизбежно растворяются в условиях восстановительной среды. Поскольку прямые наблюдения [12] свидетельствуют о зарождении МК в придонной пленке жидких окисленных осадков, в их определении появился термин «протосингенетические». В соответствии с литогенетической структурой пелагических областей [13] МК в основном образуются на этапе протосингенеза, когда на разделе вода-дно формируется поверхностная пленка жидкого ила толщиной приблизительно 0,25 мм и влажностью до 95%. Пленка, вероятно, является нижней частью так назы-

ваемого неподвижного диффузионного подслоя толщиной около 1 мм, выделяемого по физическим и гидрохимическим параметрам на разделе вода-дно [23]. В любой фациальной обстановке эта пленка отличается повышенным содержанием реакционноспособного органического вещества – продуктов жизнедеятельности планктонных или бентосных сообществ (пеллеты, растворенное органическое вещество, копролиты, отмершие илоеды и т.д.).

К сожалению, литогенетические представления автора признают не все исследователи, поэтому при описании геохимических аспектов современных процессов рудообразования в океане нередко термин «диагенез» трактуют слишком свободно, исходя из сходства окислительно-восстановительных реакций на стадии диагенеза и реакций в поверхностной пленке пелагических окисленных осадков. В связи с этим уместно напомнить, что стадия диагенеза осадочного материала проявляется после стадии седиментогенеза, включающей три этапа: председиментогенез, протосингенез, сингенез [13].

Сущностью диагенеза являются процессы физико-химического уравнивания сложной и многокомпонентной системы реакционноспособных веществ в термодинамических условиях поверхности земной коры [21]. Признаки уравнивания компонентов системы наблюдаются и на разных этапах седиментогенеза: при мобилизации вещества в корях выветривания, при переносе вещества и осадкообра-

зовании на водосборных площадях, во время формирования осадков в конечных водоемах стока, однако зарождающиеся равновесия могут нарушаться многократно за счет гидродинамического и гравитационного воздействия на полужидкие и мягкие илы, вследствие биотурбации, способствующей перемешиванию осадка и поступлению в него новых порций реакционноспособного органического вещества, а также за счет проникновения придонной воды по ходам илоедов в толщу осадков и т.д.

Истинно необратимые процессы физико-химического уравнивания в глубоководных окисленных осадках происходят только на стадии диагенеза, когда осадок постепенно превращается в породу, т.е. обезвоживается, уплотняется, профиль остаточного органического вещества выравнивается вниз по разрезу до значений $C_{\text{орг}}$ менее 0,5%. При этом необходимо иметь в виду, что на фоне закономерных необратимых процессов на стадии диагенеза (особенно на этапах протодиагенеза и раннего диагенеза) возможен местами «ретроградный литогенез», когда под воздействием тектонических гравитационных и гидродинамических процессов разновозрастные осадки выводятся на поверхность дна, переотлагаются, вновь попадают в условия стадии литогенеза. При этом, естественно, нарушаются ранее достигнутые физико-химические равновесия.

Марганцевые микроконкреции, как один из компонентов глубоководных осадков, известны со времен экспедиции на “Челленджере” в 1872–1876 гг. [30]. С тех пор о них узнали многое, однако и до настоящего момента нет общепризнанной методики комплексного изучения МК. Мало данных по геохимии, минералогии, гранулометрии и внутреннему строению этих аутигенных образований, не до конца выявлены особенности условий формирования МК, нет четких критериев для оценки доли экзогенного и эндогенного вещества в составе МК.

Между тем, несомненное значение МК для восстановления условий седиментации заключается в том, что они образуются на разделе вода-дно, чутко реагируют на изменения параметров придонной среды, имеют краткую историю формирования и адекватно отражают в своем составе вариации параметров среды в момент зарождения [5, 7, 12, 13, 16, 17, 25–27, 31]. Параметрами среды автор считает следующие показатели: скорость осадконакопления, рельеф дна, глубина, тектонический режим, скорость придонных течений, возможность поступления эндогенного рудного вещества, биопродуктивность планктонных и бентосных сообществ, pH, Eh, содержание реакционноспособного органического вещества, размеры бассейна седиментации, интенсивность редукционных процессов. В ряду рудных оболочек: корки → макроконкреции → микрокон-

реции – последние являются наиболее “чистым” событийным объектом исследования. Далее следуют в порядке убывания информативности рудные корки и макроконкреции.

Железо-марганцевые корки формируются на разделе вода-дно за счет компонентов, поступающих из воды, и состав их не зависит от субстрата (важно только, чтобы он был относительно уплотненным). Рудные конкреции в пелагических областях нижней своей частью всегда погружены в осадок, а верхней частью обычно контактируют с водой, соответственно в их составе отражается влияние процессов, происходящих в двух разнородных вмещающих средах. Значительный размер ядра позволяет конкрециям длительно существовать в условиях изменчивой среды, т.е. они несут более усредненную по времени информацию, чем МК.

Марганцевые микроконкреции оформляются главным образом в поверхностной пленке осадков, никогда не возвышаясь над дном. Достигнув оптимальной величины, соизмеримой с толщиной поверхностного геохимически активного слоя (около 0,25 мм), они, подчиняясь закону гравитации и воздействию новых порций поступающего на дно осадочного материала, опускаются ниже активного слоя. Дальнейшая судьба МК диктуется условиями захоронения [13, 17]. В окислительной обстановке подповерхностных слоев осадков МК на протяжении десятков и сотен тысяч лет не меняют формы, размера, цвета, характера поверхности, химического и минерального состава. Позже (преимущественно в доплейстоценовых осадках) наблюдается трансформация минерального (и, соответственно, химического) состава МК. Выявлено также [3] увеличение степени окисления оксигидроксидов марганца в МК вниз по разрезу на фоне снижения pH. Авторы отмечают, что из всех изученных минералов микроконкреций при протекании процессов диагенеза наиболее устойчивым является бёрнессит I, все остальные – вернадит, бёрнессит II, бузерит, асболан, асболан-бузерит, тодорокит – являются метастабильными.

В субокислительной среде МК частично растворяются или наращивают рудные оболочки; в восстановительных условиях МК полностью растворяются. В отличие от железо-марганцевых конкреций для зарождения МК нет ограничений по скорости седиментации, т.е. они формируются в любых фациальных обстановках с окислительной средой на разделе вода-дно.

Исходя из способности МК адекватно отражать в своем химическом и минеральном составе параметры среды в момент зарождения, и предпринято настоящее исследование значения МК при интерпретации условий седиментации, включая некоторые палеоусловия. Следует отметить, что для реконст-

рукции среды в прошлом широко используются количественные литолого-геохимические методы и биологические, литологические, геохимические ин-

дикаторы среды [8]. Из множества палеоокеанологических индикаторов заметная роль принадлежит аутигенным минеральным образованиям (глауко-

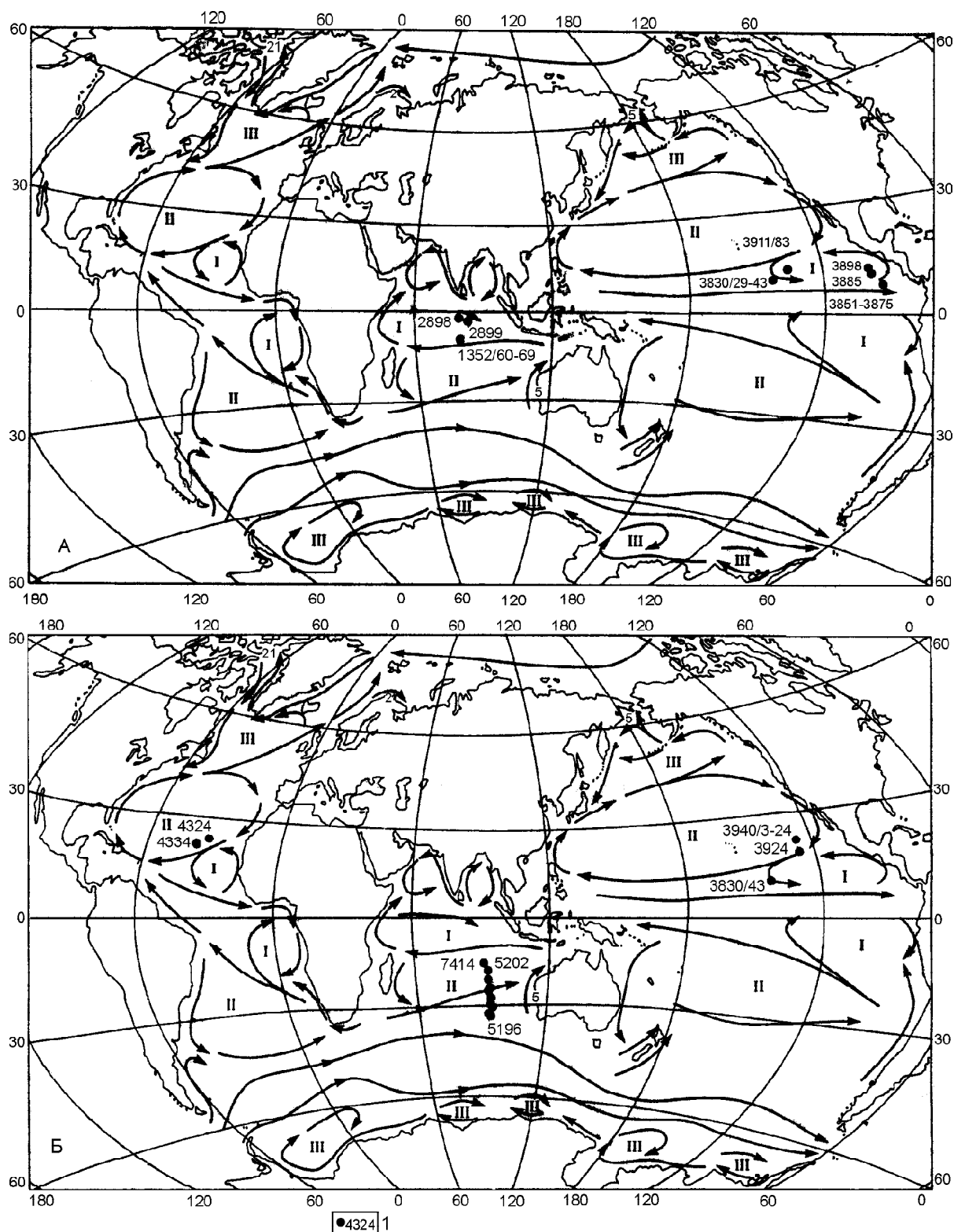


Рис. 1. Местоположение изученных образцов в биологически продуктивных (А) и непродуктивных (Б) зонах.

Основные течения на поверхности Мирового океана [20]: I – циклонические тропические, II – антициклонические субтропические, III – циклонические высокоширотные; 1 – номера геологических станций.

нит, родохрозит, пирит, филлипсит, целестобарит и др.). Не являются, по-видимому, исключением среди минералов-индикаторов и аутигенные марганцевые микроконкреции.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Материалом для данной работы послужили глубоководные осадки, собранные в разное время на 46-и станциях в биологически продуктивных и непродуктивных зонах Мирового океана (рис. 1), соответственно под циклоническими и антициклоническими макроциркуляционными системами [20]. Географически это следующие районы: Гватемальская, Северо-Восточная и Южная котловины Тихого океана, Западно-Австралийский хребет, Центральная и Западно-Австралийская котловины Индийского океана, Канарская котловина в Атлантике. В литологическом смысле обследованным биологически продуктивным зонам в основном отвечают биогенные кремнисто-глинистые илы, а непродуктивным зонам – окисленные пелагические глины [13].

Рудное вещество МК было изучено комплексом современных методов, включая просвечивающую аналитическую электронную микроскопию (микродифракция электронов, энергодисперсионный анализ), рентгеноструктурный анализ, минералографию, электронную сканирующую микроскопию, атомно-абсорбционный метод, масс-спектрометрический анализ с индуктивно связанной плазмой. С помощью последнего впервые в мировой практике были определены спектры редкоземельных элементов в МК разного размера, отобранных из единой пробы осадка.

Образцы МК получены после промывки осадков через капроновую сетку (ячейка около 0,05 мм) и последующего отбора под биноклем. Предварительное обогащение некоторых проб выполнено путем электромагнитного сепарирования. Попутно под биноклем регулярно фиксировались следующие параметры МК: размер, форма, характер поверхности, цвет, состав ядер и структурно-текстурные особенности рудной оболочки (в полировках), процентное соотношение фракций по объему или по массе (после взвешивания фракций). Всего разными методами изучено 380 проб МК.

Возраст осадков определен по литологическим, палеомагнитным и микропалеонтологическим данным. Палеомагнитные исследования выполнены Е.Л. Демиденко, Ю.Ю. Ивановым и Т.И. Линьковой, микропалеонтологические – В.В. Мухиной и Г.Х. Казариной (диатомеи, силикофлагелляты), О.Б. Дмитренко (кокколитофориды), С.Б. Кругликовой (радиолярии).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Ядрами МК служат любые твердые агрегаты: кристаллы минералов, обломки пород, кислое и основное вулканическое стекло, глинистые комочки, радиолярии, диатомеи, бентосные и планктонные фораминиферы, полихеты, фрагменты горгоновых кораллов, костный детрит, спикулы кремневых губок и т.д.

МК часто наследуют форму ядра, поэтому их можно разделить на биоморфные, кристалломорфные и литоморфные [14]. В целом же по габитусу различаются МК изометрично-округлые, округлые (сфероидальные), гроздевидные, почковидные (ботроидальные), округло-удлиненные, лепешковидные, дисковидные и некоторые другие.

Цвет МК варьирует от черного до сероватобурого. Поверхность их шероховатая искристая матовая или с жирным блеском, иногда гладкая блестящая. Строение рудной оболочки МК концентрически-слоистое, столбчато-дендритовидное, реже массивное.

В гранулометрическом спектре МК довольно отчетливо прослеживается суммарное преобладание фракций 0,5–0,25 и 0,25–0,1 мм (рис. 2), однако в биологически продуктивных зонах (ст. 3903) превалирует фракция 0,5–0,25 мм, а в непродуктивных зонах (ст. 3905, 3940-3, 3940-14) – фракция 0,25–0,1 мм; МК крупнее 0,5 мм (обычно менее 1 мм) встречаются эпизодически. Более постоянна встречаемость МК фракции 0,1–0,05 мм, хотя местами они резко преобладают или отсутствуют. В целом же средний размер МК составляет около 0,25 мм, что приблизительно соответствует вероятной толщине геохимически активной поверхностной пленки осадков (уточнение толщины – предмет дальнейших исследований), в которой реакционноспособное органическое вещество может изменять валентное состояние прежде всего железа и марганца.

Количество МК в 1 г сухого осадка ($N_{\text{МК}}/P_{\text{ос}}$) колеблется от нулевых значений до 10 тысяч штук и более (рис. 2), а в 1 см³ влажного осадка ($N^3 = N_{\text{МК}}/V_{\text{во}}$) – в пределах 0–25106 штук. Судя по максимальным величинам, приведенным в таблице, число МК зависит от типа осадка, а в конечном счете – от скорости седиментации: чем меньше скорость, тем больше микроконкреций. В средних значениях по типам осадков эта закономерность проявлена слабее (рис. 3, табл.), что, возможно, объясняется как разной представительностью выборок, так и большим разбросом величин в пределах каждой выборки, обусловленным вариациями фациальных обстановок седиментации.

Рост количества МК, как правило, сопровождается увеличением средней массы одной микрокон-

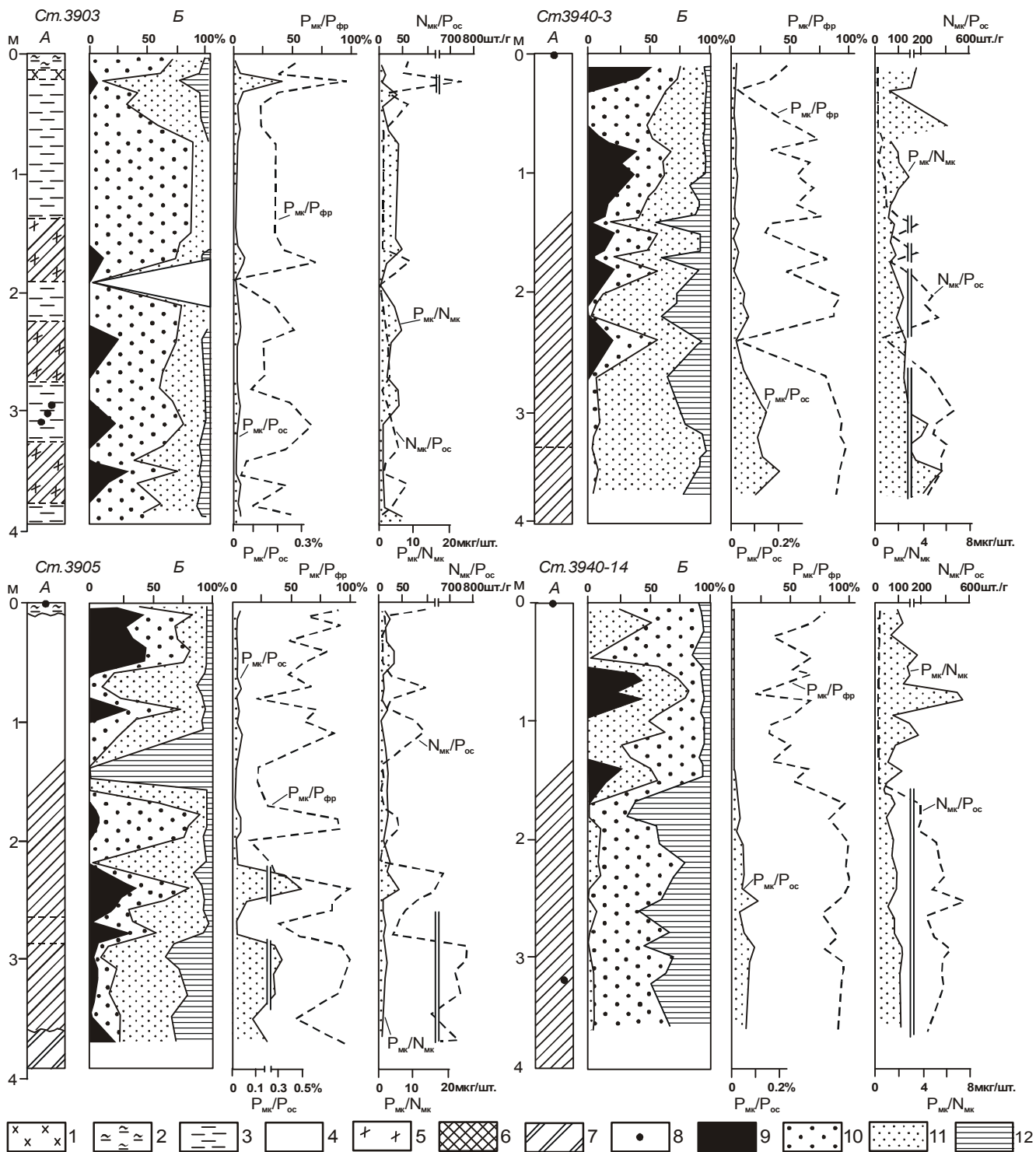


Рис. 2. Гранулометрический состав марганцевых микроконкреций.

А – литологический состав осадков: 1 – глинисто-радиоляриевые илы; 2 – то же, обогащенные диатомеями; 3 – радиоляриево-глинистые илы; 4 – миопелагические глины; 5 – то же, обогащенные радиоляриями; 6 – эвпелагические глины; 7 – доплиоценовые миопелагические глины; 8 – железо-марганцевые конкреции; 9 – более 0,5 мм; 10 – 0,5–0,25 мм; 11 – 0,25–0,1 мм; 12 – 0,1–0,05 мм. $P_{ос}$ – масса сухого осадка; $P_{фр}$ – масса фракции осадка более 0,05 мм; $P_{мк}$ – масса марганцевых микроконкреций крупнее 0,05 мм; $N_{мк}$ – число микроконкреций.

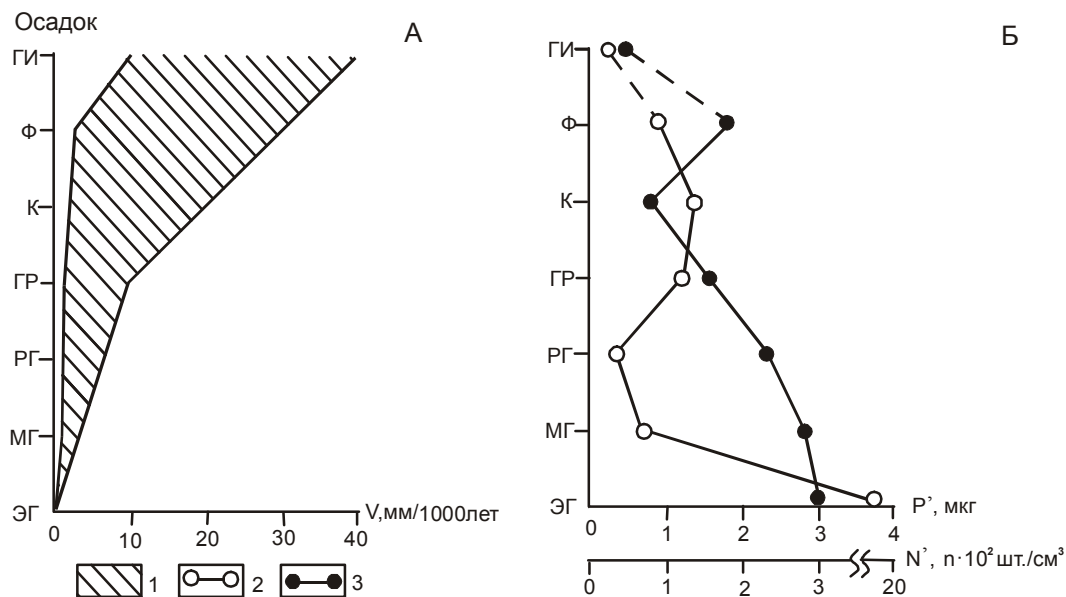


Рис. 3. Скорость седиментации основных типов глубоководных осадков (А), среднее число МК в них и средняя масса одной МК (Б)

1 – пределы колебаний скорости седиментации; 2 – среднее число МК; 3 – средняя масса одной МК. Типы осадков см. табл.

Таблица. Численность МК крупнее 0,05 мм в 1 см³ пелагических осадков и масса одной МК (мкг).

Тип осадка*	N'			P'		
	число проб	пределы	среднее	число проб	пределы	среднее
Ф	3	68–124	94	3	1.4–2.4	1.9
К	23	23–373	137	23	0.3–2.4	0.8
ГИ	16	18–318	206	16	0.5–1.3	0.7
ГР	75	0–379	122	50	0.7–4.4	1.5
РГ	70	0–324	32	32	0.4–5.4	2.3
МГ	198	0–889	64	166	0.3–6.5	2.8
ЭГ	50	1–25106	1707	47	1.0–5.7	3.0
ФО	10	109–209	212	10	1.6–12.0	7.5
КО	24	130–2534	1136	24	0.6–5.5	2.1
МПГ	76	0–6906	681	57	0.4–5.8	1.5

* Плиоцен-голоценовые отложения: Ф – фораминиферовый осадок; К – кокколитовый ил; ГИ – глинисто-известковый ил; ГР – глинисто-радиоляриевый ил; РГ – радиоляриево-глинистый ил; МГ – миопелагическая глина; ЭГ – эвпелагическая глина. Доплиоценовые отложения: ФО – фораминиферовый осадок; КО – кокколитовый осадок; МПГ – миоценовая пелагическая глина.

креции (рис. 2, 3, табл.). Обычно эта масса ($P' = P_{\text{МК}}/N_{\text{МК}}$) изменяется в плиоцен-голоценовых отложениях от 0,3 до 6,5 мкг (в среднем 0,7–3,0 мкг), а в доплиоценовых осадках – от 0,4 до 12,0 мкг (в среднем 1,5–7,5 мкг). На рис. 3 отчетливо прослеживается уменьшение средней массы единичных МК по мере увеличения скорости седиментации. Исключение составляют фораминиферовые осадки, в которых ядрами микроконкреций часто служат относительно крупные и тяжелые раковинки фораминифер. Они не всегда полностью закрыты рудной оболочкой, что приводит к неизбежному завышению как размера МК, так и ее суммарной массы.

Таким образом, анализируя распределение в разрезе средней массы единичной МК, можно качественно оценить тенденцию изменения скоростей седиментации во времени. Для метода абсолютных масс такие кривые (рис. 2) пока не пригодны, но для выявления изохронных уровней замедления или роста темпов седиментации они могут представлять определенный интерес. Например, на станциях 3940–3 и 3940–14, расположенных в пределах одного геологического полигона, за время накопления верхних 100–120 см плейстоценовых миопелагических глин скорость седиментации заметно уменьшалась трижды.

Для перехода на количественную основу достаточно, вероятно, последовательно соотнести средние массы одной МК (или число МК) из верхнего и нижележащих горизонтов осадков. С помощью полученных таким путем коэффициентов можно восстановить темпы седиментации по всему разрезу, зная скорость накопления хотя бы одного горизонта осадков с известными параметрами МК. Однако, только результаты дальнейших исследований могут оценить правомерность высказанного предположения.

Вклад МК в осадок – $P_{\text{МК}}/P_{\text{ос}}$ (рис. 2) – обычно не превышает 0,5 вес.%, но в эвпелагических глинах может достигать местами 5% и более. Доля же их во фракции крупнее 0,05 мм ($P_{\text{МК}}/P_{\text{фр}}$) колеблется в очень широких пределах – от нулевых значений до 100% (рис. 2). В этой связи необходимо отметить соответствующую изменчивость количества неиспользованных потенциальных ядер МК (нерудных компонентов фракции более 0,05 мм), свидетельствующую о случайности не только встречи рудного вещества с ядрами, но и самого процесса формирования МК.

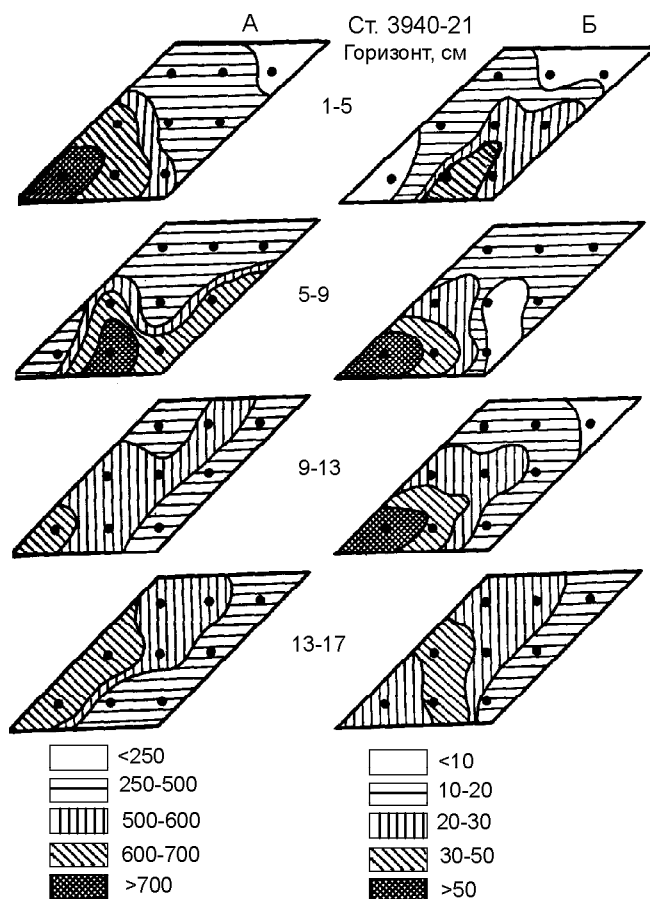


Рис. 4. Число МК (А) и вклад их (вес. %) во фракцию более 0,05 мм (Б) миопелагических глин.

Предполагается, что эта случайность обусловлена главным образом неравномерным (по площади) поступлением в поверхностную пленку осадков реакционноспособного органического вещества: пеллет, органических тканей, копролитов и других продуктов жизнедеятельности планктонных и бентосных сообществ.

Случайный характер распределения МК в осадках одного типа отчетливо прослеживается на рис. 4. Видно, что на площадке 12×12 см, занятой только миопелагической глиной, число МК и доля их во фракции более 0,05 мм варьируют в широких пределах.

В целом же следует отметить, что в конкретной фациальной обстановке каждый тип осадка отличается характерными только для него пределами количества МК. Ряд нарастания числа МК в 1 г сухого осадка или в 1 см³ влажного осадка выглядит приблизительно следующим образом: карбонатные осадки → кремнисто-глинистые илы → миопелагические глины → эвпелагические глины. Для целей выяснения палеоусловий важно подчеркнуть, что перерывы седиментации всегда сопровождаются ано-

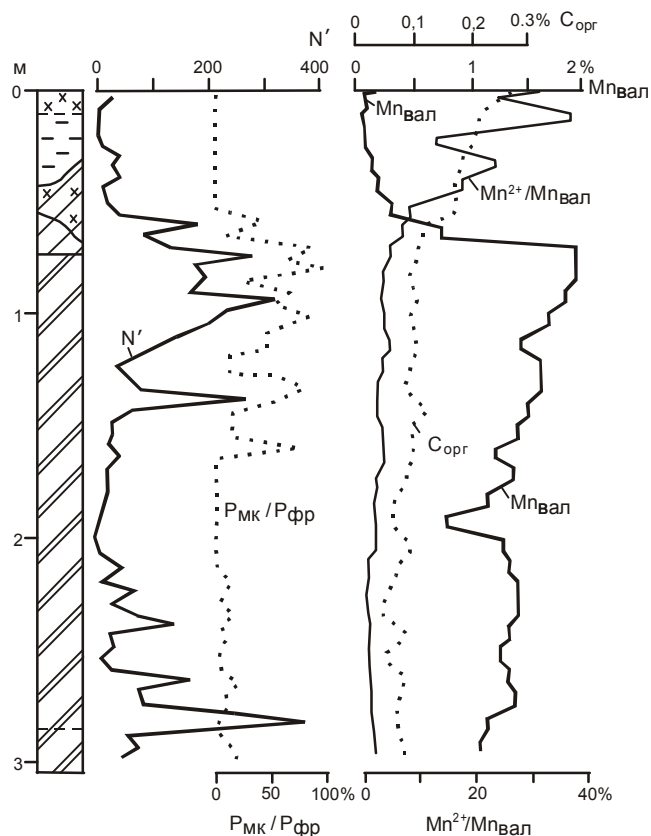


Рис. 5. Распределение марганцевых микроконкреций и химический состав осадков на ст. 3830–43.

$N' = N_{МК}/V_{во}$ – число МК в 1 см³ влажного осадка. Остальные условные обозначения см. на рис. 2.

мально высокими концентрациями МК и марганца (рис. 5). Плавное же изменение темпов осадконакопления отражается в соответствующих колебаниях параметров распределения МК в разрезах (доля их в осадке, во фракции более 0,05 мм и др.).

Изучение минерального состава современных и погребенных МК свидетельствует о полифазности этих рудных стяжений [14, 15]. Однако при сравнении МК из осадков биологически продуктивных и непродуктивных зон Тихого, Индийского и Атлантического океанов выявлены заслуживающие внимания вариации минерального состава МК.

В изученных образцах микроконкреций (100 проб) обнаружены следующие фазы: безжелезистый и железистый вернадит, асболоан-бузерит, гексагональный и моноклинный бёрнессит, упорядоченный ($a = 9,75 \text{ \AA}$) и неупорядоченный смешаноканальный тодорокит, марганцевый ферроксигит и гётит. Характерной особенностью практически всех минеральных фаз является их высокая дисперсность, низкая степень окристаллизованности и пространственной упорядоченности.

По источнику рудных компонентов МК можно разделить на гидрогенные, сингенные (образованные одновременно с накоплением осадка) и гидрогенно-сингенные (промежуточные), а по времени зарождения все они являются протосингенетическими [13]. Сингенные МК формируются за счет рудных элементов (Mn, Ni, Cu), поступающих в поровые воды жидкого ила в результате их мобилизации из осадков в локальных слабовосстановительных условиях. Такие условия создаются в поверхностном слое осадков при окислении реакционноспособного органического вещества [11]. Представления А.А.Морозова [10] противоречат общему случаю реакции разложения органического вещества в кислородонасыщенной среде [2]. Более того, по мнению Л.М.Грамм-Осипова с соавторами [3], именно увеличение степени окисления оксигидроксидов марганца при поступлении в среду с более низким рН, чем в наддонной, сопровождается "сбросом" Mn^{2+} в иловую воду, в результате чего концентрация марганца в последней увеличивается.

Поскольку тенденция уменьшения рН (только расчетные данные) наблюдается на значительной глубине от поверхности дна [3], а возможность локальных микровосстановительных условий не учитывалась [2], автор отдает предпочтение коллоидно-химическому механизму формирования МК [13], предложенному А.А. Морозовым [10], который подтвердил путем качественного эксперимента принципиальную возможность фиксации коллоидных частиц оксигидроксидов Mn и Fe твердой поверхностью, содержащей восстановленные формы этих элементов. Основным условием реализации механизма связывания MnO_2 и $Fe(OH)_3$ в макро- и микроконкреции А.А.Морозов считал наличие на поверхности дисперсных частиц, конкреций, разнообразных ядер и участков дна весьма небольших количеств восстановленных форм Mn(II) и Fe(II). Первый фиксируется на перечисленных поверхностях главным образом в результате сорбции из морской или иловой воды. Железо (II) может входить в состав пород и минералов ядер, а также глинистых частиц и стабилизироваться в процессе их разрушения в окислительных условиях в форме смешанно-валентных соединений. Кроме того, допускается возможность появления восстановленных форм железа и марганца за счет восстановительных микробиологических процессов на поверхности рудных стяжений. К этому добавлю локальное восстановление марганца по ходам илоедов и другим проявлениям жизнедеятельности бентосных организмов.

Гидрогенные МК образуются за счет либо непосредственного осаждения рудных компонентов из придонной воды в виде тончайших коллоидных частиц Fe-Mn оксигидроксидов, либо стягивания тех же

частиц в самой верхней пленке поверхностного жидкого осадка. Хотя, скорее всего, участвуют оба механизма. Во время роста гидрогенных МК локальные восстановительные процессы во вмещающих осадках сильно ослаблены.

По составу и соотношению минеральных фаз различаются микроконкреции трех типов: 1) МК сложены только марганцевыми минералами (безжелезистый вернадит, гексагональный и моноклинный бёрнессит, тодорокит, асболан-бузерит); 2) для МК характерны сопоставимые количества минералов марганцевых и железо-марганцевых (обычно Fe-вернадит, иногда марганцево-железистый Mn-ферроксицит); 3) в составе МК железо-марганцевые, марганцево-железистые и железистые минералы (Fe-вернадит, Mn-ферроксицит, гётит) преобладают над марганцевыми минералами.

К сингенным относятся рудные стяжения первого типа (марганцевые), к гидрогенным – МК третьего типа (в разной степени железистые), а к промежуточным (гидрогенно-сингенным) – рудные стяжения второго типа.

Получены следующие характеристики минерального состава МК из осадков биологически непродуктивных зон (под антициклоническими круговоротами поверхностных вод) разных океанов (рис. 6) [18]. В Тихом океане выявлены исключительно сингенные МК первого типа. Для Индийского океана характерны МК гидрогенно-сингенные и в меньшей степени – сингенные. В Атлантическом океане наряду с сингенными и гидрогенно-сингенными нередко встречаются гидрогенные МК третьего типа. Mn-ферроксицит и гётит обнаружены только в Атлантике, а Fe-вернадит отсутствует в микроконкрециях Северо-Восточной котловины Тихого океана.

Таким образом, в биологически непродуктивных зонах наблюдается тенденция увеличения железистости МК в ряду океанов: Тихий → Индийский → Атлантический. Причиной этой тенденции является, вероятно, глобальный процесс фракционирования железо-марганцевой группы элементов, степень завершенности которого, по мнению Н.М. Страхова [22], прямо зависит от размеров океана (вернее, от его ширины). По этой причине именно для пелагических осадков Тихого океана характерны повышенные содержания реакционноспособного марганца, обладающего большей геохимической подвижностью, чем железо. В других же океанах фракционирование проявлено в меньшей степени, что привело к повышению роли реакционноспособного железа и формированию не только марганцевых, но и железо-марганцевых, и марганцево-железистых микроконкреций.

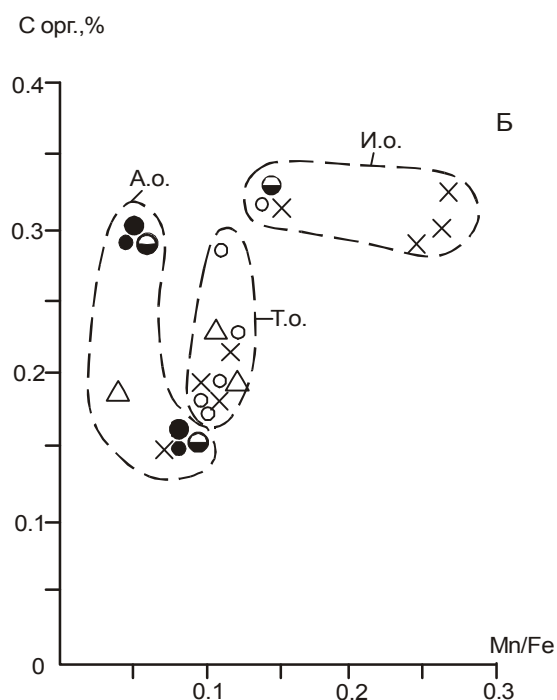
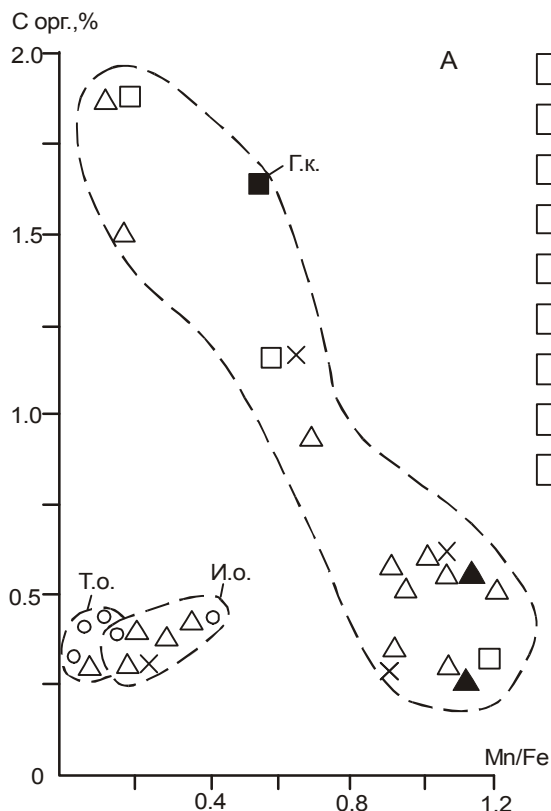


Рис. 6. Преобладающие минеральные фазы современных МК в биологически продуктивных (А) и непродуктивных (Б) зонах Мирового океана.

1 – безжелезистый вернадит; 2 – Fe-вернадит; 3 – асболоан – бузерит; 4 – гексагональный бёрнессит; 5 – моноклинный бёрнессит; 6 – тодорокит с $a = 9,75 \text{ \AA}$; 7 – неупорядоченный тодорокит; 8 – Mn-фероксигит; 9 – гётит. Принятые сокращения: Г.к. – Гватемальская котловина; океаны: А.о. – Атлантический; И.о. – Индийский; Т.о. – Тихий.

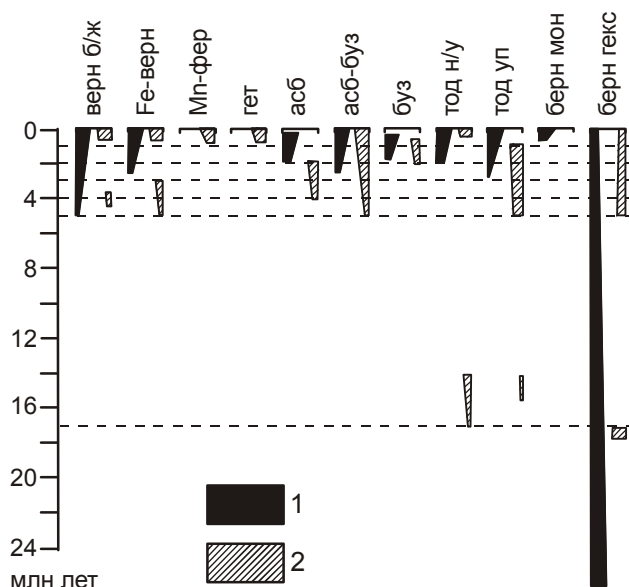


Рис. 7. Схема соотношения минеральных фаз в разновозрастных МК.

1 – биологически продуктивные зоны; 2 – биологически непродуктивные зоны.

В осадках биологически продуктивных зон (под циклоническими круговоротами поверхностных вод) Индийского и Тихого океанов (рис. 6) микроконкреции имеют близкий минеральный состав: в них преобладают безжелезистый вернадит и гексагональный бёрнессит [19]. Кроме того, для МК из Индийского океана весьма характерны асболоан-бузерит и Fe-вернадит. Довольно специфичен набор марганцевых фаз в Гватемальской котловине. На фоне повышенных содержаний в современных осадках котловины марганца и органического вещества [16] формируются МК тодорокит-бёрнесситового ряда, иногда обогащённые асболоан-бузеритом.

Исследование колонок показало (рис. 7), что в биологически непродуктивных зонах преобразования рудного вещества МК протекают крайне медленно. Заметная трансформация минеральных фаз наблюдается только в доплейстоценовых осадках [18]. В биологически продуктивных зонах рудное вещество МК преобразуется быстрее. Конечным продуктом трансформации марганцевых минералов МК является, вероятно, бёрнессит [3, 4, 19]. При этом на протяжении 3–5 млн лет бёрнессит сосуществует с другими марганцевыми фазами, а с увеличением геологического времени упорядоченный тодорокит трансформируется в бёрнессит через неупорядоченную смешаноканальную разновидность. Если это так, то мономинеральные бёрнесситовые МК могут служить побочным признаком древнего возраста океанских осадков.

Изученные марганцевые микроконкреции отличаются весьма неоднородным химическим составом [15]. Среднее значение Mn/Fe в них составляет 15,7 при колебаниях от 1,7 до 61,1. По этому параметру МК резко отличаются от макроконкреций. Относительно последних МК в среднем обогащены Mn, заметно обеднены Fe, Ni, Cu и Co. Пофракционный анализ показал, что статистически по мере уменьшения размеров МК они обогащаются Mn, Co, Zn, Pb и обедняются Al, K, Cr, Ca, Li; неоднозначно ведут себя Fe, Ti, V, Ni, Cu.

Сопоставление химического состава МК и вмещающих осадков свидетельствует об отсутствии устойчивых связей между ними [15]. Хотя соотношения содержаний Mn, Fe, Ni, Cu, Co и Zn в микроконкрециях и в осадке одного типа на графиках укладываются иногда в довольно определенное узкое поле, суммарный разброс значений в МК из разных типов осадков не позволяет наметить тенденции отношений элементов в системе микроконкреция – осадок. В самих МК связи между элементами зачастую неоднозначны и в основном складываются, по-видимому, под воздействием совокупности изменчивых факторов седиментации в момент зарождения МК вблизи раздела вода-дно. Наиболее чувствительным индикатором вариаций условий осадкообразования является главный компонент микроконкреций – Mn.

По способности концентрироваться в микроконкрециях (относительно осадка) выделяются две группы элементов [9, 15]. К первой группе отнесены Ni, Mn, Co, Cu, Zn и Pb, для которых средние величины коэффициента концентрирования больше 5. Во вторую группу объединены Cr, Ti, Sr, Ba, Fe со средним значением коэффициента концентрирования, варьирующим в пределах 1,3–2,5. Обособленно от этих групп стоит Al, имеющий среднюю величину коэффициента концентрирования около 0,3. Относительно макроконкреций [1] в МК гораздо интенсивнее концентрируются Mn, Ni, Co, Cu, и Cr, но слабее Fe и Pb; поведение Zn, Ti, Al сходное.

Несколько заниженные оценки вкладов МК в химический состав осадков (при анализе не учитывались МК менее 0,05 мм, химический состав МК определялся без разделения их на рудную оболочку и нерудные ядра, а осадок анализировался без отбора из него МК) свидетельствуют о том, что в некоторых типах осадков МК являются основной формой нахождения Mn, Ni, Co, Cu и Zn, в большинстве же случаев их роль незначительна [9, 15].

Нанесение данных по изученным МК на известную треугольную диаграмму [24] показало, что все они ложатся в поле гидрогенных (т. е. не диagenетических) образований [15] и хорошо согласуются с результатами других исследователей [31].

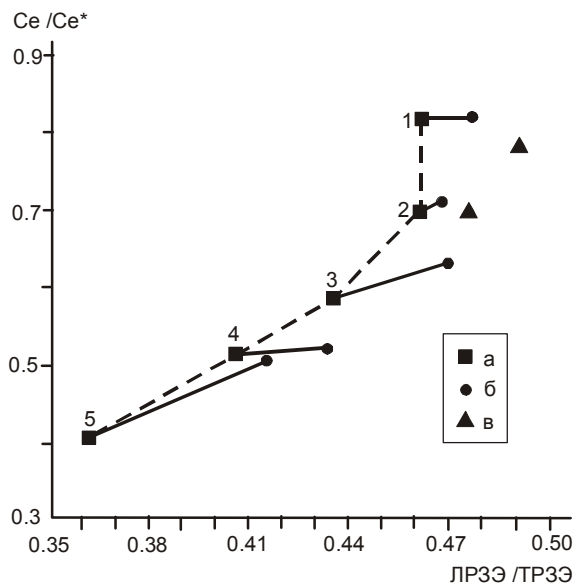


Рис. 8. Изменение спектров РЗЭ в отложениях ст. 3874, Гватемальская котловина, в координатах ЛРЗЭ/ТРЗЭ - Ce/Ce* [7].

$ЛРЗЭ/ТРЗЭ = (La/La^{NASC} + Pr/Pr^{NASC} + Nd/Nd^{NASC}) / (Er/Er^{NASC} + Tm/Tm^{NASC} + Yb/Yb^{NASC} + Lu/Lu^{NASC})$; $Ce/Ce^* = 2Ce/Ce^{NASC} / (La/La^{NASC} + Nd/Nd^{NASC})$.

1–3 – МК разного размера (мм): 1 – 0,25–0,05, 2 – 0,5–0,25, 3 – более 0,5; 4 – железо-марганцевая конкреция; 5 – осадок; а – вытяжки Честера; б – валовые пробы; в – гидрогенные железомарганцевые корки полигона MANOP, Site H [29].

Более достоверное представление о генезисе рудного вещества можно получить при исследовании спектров редкоземельных элементов (РЗЭ) в МК. Известно [5], что РЗЭ не имеют собственных фаз в Fe-Mn-образованиях: они тесно коррелируются с Fe, а их состав однозначно свидетельствует о генезисе оксигидроксидных образований в пелагиали океана. Основным показателем гидрогенности материала является положительная аномалия церия, тогда как в гидротермальном рудном веществе цериевая аномалия обычно отрицательная.

С помощью масс-спектрометрического метода с индуктивно связанной плазмой впервые было проведено изучение РЗЭ в микроконкрециях разного размера [6, 7, 25–27]. Некоторые результаты представлены на рис. 8 и 9.

Станция 3874 расположена в Гватемальской котловине Тихого океана (рис. 1). Это биологически продуктивная зона с гидрогенно-гидротермальной поставкой рудного вещества [16]. Соотношение содержаний РЗЭ в вытяжках Честера, как и для валовых проб, закономерно меняется в ряду от наиболее мелких МК (0,25–0,05 мм) к более крупным МК (соответственно 0,5–0,25 и крупнее 0,5 мм) и далее к макроконкрециям и осадкам [7, 25]. Максимальное обогащение церием и легкими РЗЭ характерно для

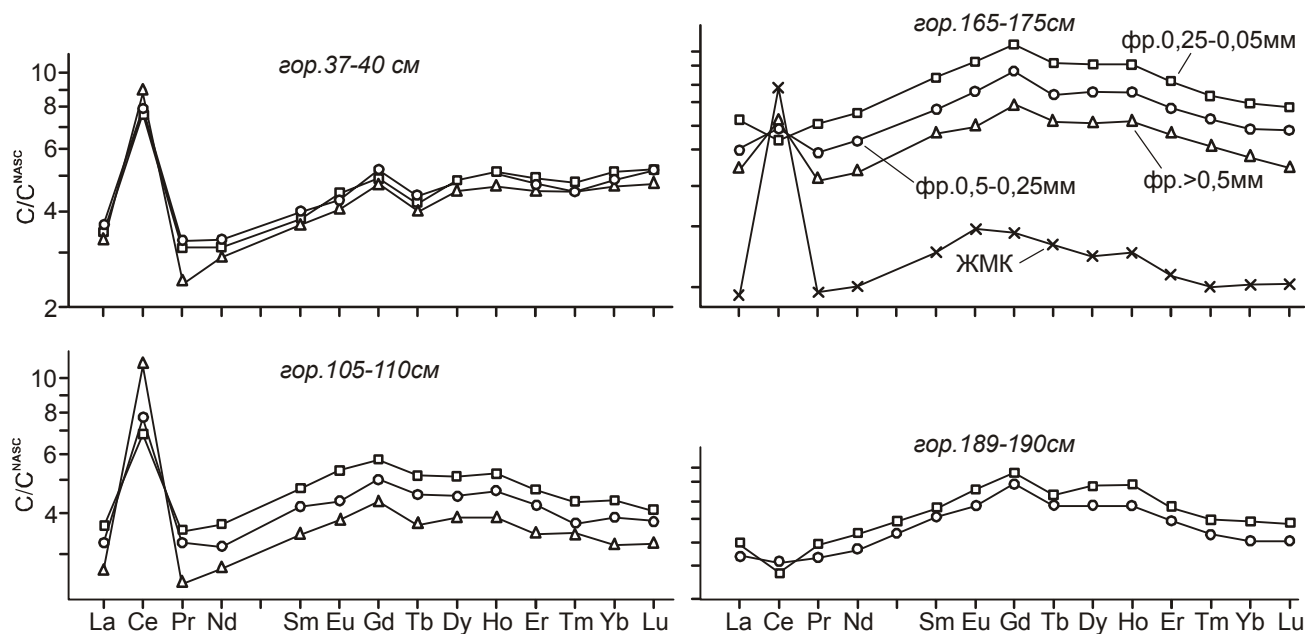


Рис. 9. Изменение спектров РЗЭ в различных фракциях МК и в макроконкрециях (ЖМК) на ст. 35, Южная котловина [26, 27].

самой мелкой фракции микроконкреций (рис. 8). В реакционноспособной части различия в составах РЗЭ более значимы, следовательно причина различий находится именно в реакционноспособной части рассматриваемых образований.

Для сравнения на рис.8 приведены составы гидрогенных рудных корок [29] с полигона MANOP Site H в Гватемальской котловине. Оказалось, что составы этих корок по РЗЭ весьма близки к составам мелких фракций МК. Если железо-марганцевые корки отражают гидрогенный фон, тогда самые мелкие фракции МК содержат в наибольшей степени гидрогенные оксигидроксиды железа. По мере увеличения размера МК в них возрастает доля диагенетической поставки вещества, и они всё более приближаются к составу конкреций и вмещающего осадка [7].

Следовательно, исходя из спектров РЗЭ, в районах субокислительного диагенеза и гидротермального влияния МК являются более гидрогенными образованиями, чем конкреции. Причины такого различия, по-видимому, заключены в большей подвижности при диагенезе гидрогенных оксигидроксида железа, чем гидротермальных [6, 7]. Вероятно, определенную роль играет и фактор времени. Поскольку время роста МК намного меньше, чем макроконкреций, гидротермальные оксигидроксиды железа в результате окислительно-восстановительных реакций в осадках также получают возможность участвовать в формировании макроконкреций.

Станция 35 расположена в биологически непродуктивной зоне Южной котловины Тихого океа-

на (рис. 1), но также с гидротермальной поставкой рудного вещества, как и в Гватемальской котловине. Были изучены спектры РЗЭ в разных фракциях МК [26, 27] из четырех горизонтов эвпелагических глин. Определено (рис. 9) ,что в МК с гор. 37–40 см практически нет различий в спектрах РЗЭ микроконкреций разных фракций и выявлена положительная цериевая аномалия. Все это свидетельствует о гидрогенном характере МК данного горизонта. Однако, по мере роста гидротермального влияния вниз по разрезу (использован критерий $Al/(Al+Mn+Fe)$ для осадков) наблюдается постепенное уменьшение цериевой аномалии в тонкой фракции МК по сравнению с более крупными фракциями, а максимальная положительная аномалия церия характерна для макроконкреций.

Таким образом, в противоположность Гватемальской котловине более мелкие МК в осадках биологически непродуктивной зоны Южной котловины оказались наименее гидрогенными. Вероятная причина этого – подавленность редукционных процессов в биологически непродуктивных зонах, когда диагенетический механизм перераспределения рудных компонентов практически не работает. В таких условиях степень гидрогенности диктуется временем пребывания МК разного размера в геохимически активной поверхностной пленке осадков. Самые мелкие МК в основном формируются за счет лабильной составляющей осадков, тогда как дополнительным источником роста более крупных МК (и макрокон-

креций) может служить гидрогенное вещество, поступающее непосредственно из придонной воды.

Для палеоокеанологических целей важно подчеркнуть, что изучение соотношения содержаний РЗЭ в микроконкрециях разных фракций позволяет выявлять этапы гидротермальной активности и оценивать динамику поставки эндогенного и диагенетического рудного вещества.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Комплексное исследование статистически достоверного материала показало, что МК являются протосингенетическими образованиями. Они формируются как на взвеси в водной толще, так и в поверхностной пленке жидкого осадка на разделе вода – дно. МК распределены крайне неравномерно на площади, занятой одним типом осадка. Отсутствуют четкие тенденции уменьшения или увеличения количества МК вниз по разрезу окисленных осадков одного типа. Число МК резко увеличивается на поверхностях перерывов седиментации за счет суммирования разновозрастных актов роста МК за время перерыва и плавно варьирует при постепенном изменении скорости осадкообразования. Нет прямых корреляций между химическим составом МК и вмещающих осадков. В пределах одной пробы размеры МК заметно различаются. Локально протекающие в пелагических осадках восстановительные процессы не обеспечивают в полной мере диагенетическую ремобилизацию рудных компонентов, необходимых для образования МК. Всё перечисленное противоречит гипотезе диагенетического механизма формирования МК. На стадии диагенеза МК теряют воду, постепенно увеличивается степень окисления оксигидроксидов Mn, а в результате твердофазовых процессов и перекристаллизации повышается структурная упорядоченность марганцевых минералов.

Наиболее благоприятные условия формирования МК существуют на разделе вода-дно: это окислительная обстановка, достаточное количество реакционноспособного органического вещества (около 0,5 % остаточного $C_{орг.}$) – продуктов жизнедеятельности планктонных и бентосных сообществ, перемешивание осадочного материала бентосными организмами и придонными течениями, поступление рудных элементов из водной толщи и за счёт локально протекающих в осадке окислительно-восстановительных процессов. В частности, по ходам илоедов и вокруг отмерших бентосных организмов создается восстановительная микросреда, что приводит к обесцвечиванию осадков за счет выноса Mn, Ni и Co. За пределами таких участков (в окислительной обстановке) Mn и связанные с ним элементы трансформируются в оксигидроксиды с образованием рудных

микростражений. Благоприятным показателем являются также низкие скорости седиментации, отражающие конечный результат взаимодействия экзо- и эндогенных факторов осадконакопления за определенный промежуток времени. В общем случае дальнейшая судьба сформированных МК определяется условиями захоронения: МК длительное время не меняют форму, размер, цвет, характер поверхности в окислительной обстановке. Однако по мере старения в них трансформируется минеральный состав, увеличивается степень окисления оксигидроксидов Mn. МК частично растворяются или наращивают рудные оболочки в субокислительной среде. МК полностью растворяются в восстановительных условиях.

Кроме расшифровки современных условий седиментации, палеоокеанологический смысл изучения марганцевых микроконкреций заключается в следующем.

1. Число МК или их суммарная масса позволяют выявлять скрытые перерывы седиментации в литологически однородных толщах.

2. Кривые распределения в разрезах средней массы единичной МК отражают тенденции изменения скоростей седиментации, что особенно важно для “немых” толщ, т. е. для разрезов пелагических глин без определяемых биогенных остатков.

3. В минеральном составе МК заложена информация об относительных размерах и гидродинамике палеобассейнов, о предполагаемой палеопродуктивности поверхностных вод.

4. Спектры РЗЭ в разных фракциях МК позволяют судить о генезисе исходного рудного вещества и выявлять периоды гидротермальной деятельности.

5. Поскольку МК в основном образуются на разделе вода-дно, они имеют краткий период формирования и адекватно отражают в своем составе в момент зарождения вариации фациальных обстановок, скорости седиментации, условий сингенеза, т.е. являются высокоинформативным объектом при изучении условий осадконакопления.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 97-05-64346.

ЛИТЕРАТУРА

1. Батурин Г.Н. Геохимия железо-марганцевых конкреций океана. М.: Наука, 1986. 328 с.
2. Волков И.И. Геохимия серы в осадках океана. М.: Наука, 1984. 272 с.
3. Грамм-Осипов Л.М., Петрова В.В., Волкова Т.И., Тищенко П.Я. Изменение степени окисления марганцевых микроконкреций в осадках центральной части Тихого океана // Геохимия. 1987. № 6. С. 862–868.
4. Дриц В.А., Петрова В.В., Горшков А.И., Свальнов В.Н., Соколова А.Л., Сивцов А.В., Карпова Г.В. Марганцевые минералы Fe-Mn-микроконкреций в осадках

- центральной части Тихого океана и их постседиментационные преобразования // Литология и полез. ископаемые. 1985. № 3. С. 17–39.
5. Дубинин А.В., Волков И.И. Механизм накопления редкоземельных элементов на гидроксидах Fe в океане // Геохимия. 1989. № 8. С. 1089–1100.
 6. Дубинин А.В., Свальнов В.Н. Микроконкреции Гватемальской котловины: геохимия редкоземельных элементов // Литология и полез. ископаемые. 1995. № 5. С. 473–479.
 7. Дубинин А.В., Свальнов В.Н. Дифференциальная подвижность оксигидроксидов железа в процессах образования микро- и макроконкреций (на примере Гватемальской котловины Тихого океана) // Докл. РАН. 1996. Т. 348. № 1. С. 100–103.
 8. Лисицын А.П. Палеоокеанология // Геология океана: Геологическая история океана. М.: Наука, 1980. С. 386–406.
 9. Ляпин А.Б. О вкладе микроконкреций в химический состав осадков рудной провинции Кларифон-Клиппертон // Океанология. 1989. Т. 29, № 3. С. 453–458.
 10. Морозов А.А. О механизме фиксации Mn и Fe на поверхности железо-марганцевых конкреций // Докл. АН СССР. 1985. Т. 282, № 3. С. 688–692.
 11. Савенко В.С. Биогенная седиментация, диагенез и генезис пелагических железо-марганцевых конкреций // Докл. АН СССР. 1984. Т. 276, № 2. С. 431–434.
 12. Свальнов В.Н., Новикова З.Т., Казакова В.П. Состав крупноалевритовой фракции осадков // Железо-марганцевые конкреции Центральной котловины Индийского океана. М.: Наука, 1989. С. 127–134.
 13. Свальнов В.Н. Динамика пелагического литогенеза. М.: Наука, 1991. 256 с.
 14. Свальнов В.Н., Ляпин А.Б., Новикова З.Т. Марганцевые микроконкреции. Сообщение 1. Общая характеристика и распределение в пелагических осадках // Литология и полез. ископаемые. 1991. № 3. С. 3–20.
 15. Свальнов В.Н., Ляпин А.Б., Новикова З.Т. Марганцевые микроконкреции. Сообщение 2. Состав и происхождение // Литология и полез. ископаемые. 1991. № 4. С. 32–50.
 16. Свальнов В.Н. Валовый химический состав осадков Гватемальской котловины // Литология и полез. ископаемые. 1995. № 3. С. 295–316.
 17. Свальнов В.Н., Новикова З.Т., Минеральный состав осадков Гватемальской котловины // Литология и полез. ископаемые. 1995. № 4. С. 362–378.
 18. Свальнов В.Н., Горшков А.И., Успенская Т.Ю., Сивцов А.В., Ивлиев П.А. Минералогия марганцевых микроконкреций. Сообщение 1. Биологически непродуктивные зоны Мирового океана // Литология и полез. ископаемые. 1997. № 5. С. 458–469.
 19. Свальнов В.Н., Успенская Т.Ю., Горшков А.И., Сивцов А.В., Ивлиев П.А. Минеральный состав марганцевых микроконкреций. Сообщение 2. Биологически продуктивные зоны Индийского и Тихого океанов // Литология и полез. ископаемые. 1997. № 6. С. 636–648.
 20. Степанов В.Н. Мировой океан: Динамика и свойства вод. М.: Знание, 1974. 256 с.
 21. Страхов Н.М. Основы теории литогенеза. М.: Изд-во АН СССР, 1960. Т. 1. 212 с.
 22. Страхов Н.М. Проблемы геохимии современного океанского литогенеза. М.: Наука, 1976. 300 с.
 23. Холлистер Ч.Д., Науэлл А.Р., Джумарс П.А. Неспokoйные глубины // В мире науки. 1984. № 5. С. 4–16.
 24. Bonatti E., Kraemer T., Rydell H. Classification and genesis of submarine iron manganese deposits // Ferromanganese deposits on the ocean floor. Wash.: D. C. Nat. Sci. Found. 1972. P. 140–166.
 25. Dubinin A.V., Sval'nov V.N., REE geochemistry in nodule formation processes in surface sediments of Guatemala Deep, Pacific Ocean // Miner. Mag. 1994. V. 58 A. P. 243–244.
 26. Dubinin A.V. Sval'nov V.N. Micronodules in pelagic sediments with hydrothermal material // Abstract Book of 16th Regional Meeting of Sedimentology, Aix – les – Bains, 1995. P. 61.
 27. Dubinin A.V., Sval'nov V.N. Paleoevents in sedimentation recorded by authigenous mineralization // J. of V.M.Goldschmidt Conference Abstracts (Cambridge Publications), 1996. V. 1, N 1. P. 146.
 28. Matsumoto K. On the manganese and manganese micro-particle in sea water // Chikyukagaku (Earth Science). 1972. V. 26, N 58. P. 40–50.
 29. Murphy K., Dymond J. Rare earth element fluxes and geochemical budget in the eastern equatorial Pacific // Nature. 1984. V. 307, N 5960. P. 444–447.
 30. Murray J., Renard A.F. Reports on the deep-sea deposits based on the specimens collected during the voyage of H.M.S. "Challenger" in the years 1872 to 1876. L.: Longmans, 1891. 525 p.
 31. Sugisaki R., Ohashi M., Sugitani K., Suzuki K. Compositional variations in manganese micronodules: a possible indicator of sedimentary environments // J. Geol. 1987. V. 95, N 4. P. 433–454.

Поступила в редакцию 28 марта 2000 г.

Рекомендована к печати Г.Л. Кирилловой

V.N. Svalnov

The oceanic manganese micronodules as indicators of sedimentation conditions

On the basis of comprehensive investigations of protosyngenetic manganese micronodules it is shown that they are formed mainly at the water-sediment interface, and have a short history of formation. They are very sensitive to changes of the environment, sedimentation rate, and conditions of syngensis. These changes are adequately reflected in the micronodule composition in the moment of their incipience, that is, micronodules are a reliable target for investigation of sedimentation conditions.