

УДК 551.35:553.2 (268.53)

ПЕРВЫЕ ДАННЫЕ О РАСПРЕДЕЛЕНИИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ЖЕЛЕЗОМАРГАНЦЕВЫХ ОБРАЗОВАНИЯХ МОРЯ ЛАПТЕВЫХ

© 2021 г. О. Н. Колесник^{1,*}, А. Н. Колесник¹, Сянвэнь Жэнь², А. А. Карабцов³,
А. С. Астахов¹, Сюэфа Ши²

Представлено академиком РАН М.И. Кузьминым 14.09.2020 г.

Поступило 16.11.2020 г.

После доработки 15.12.2020 г.

Принято к публикации 16.12.2020 г.

Рассмотрено распределение редкоземельных элементов (РЗЭ) в железомарганцевых образованиях (ЖМО) юго-восточной части моря Лаптевых. Рудное вещество представлено главным образом гидроксидами железа (лимонит) и определяет в ЖМО дефицит церия и отчасти обогащение средними РЗЭ. Оно формировалось в ходе субокислительного диагенеза, усиленного процессами биотурбации. Заключенное в ЖМО (алюмо)силикатное вещество генетически связано с донными осадками, повторяет их состав РЗЭ и, судя по всему, контролирует содержание скандия. Из-за высокой скорости образования гидроксидов общее содержание РЗЭ в ЖМО ниже, чем в донных осадках.

Ключевые слова: железомарганцевые образования, донные осадки, иттрий, скандий, лантаноиды, море Лаптевых, диагенез, биотурбация

DOI: 10.31857/S2686739721030063

ВВЕДЕНИЕ

Железомарганцевые образования (ЖМО) – один из основных видов минеральных образований арктического шельфа. Они могут выступать в качестве индикатора условий среды и приобретают большое значение при расшифровке процессов постседиментационного перераспределения вещества в осадочной толще. К элементам, которые особенно чутко реагируют на изменения среды осадко- и рудообразования и при этом достаточно предсказуемы в своем фракционировании, относятся РЗЭ (скандий, иттрий, лантаноиды). Распределение РЗЭ в ЖМО моря Лаптевых по существу не рассматривалось [1–6].

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ

Материалом для исследования послужили 20 образцов ЖМО, отобранных со дна моря Лап-

тевых во второй российско-китайской арктической экспедиции Arctic Silk Way (83-й рейс НИС “Академик М.А. Лаврентьев”, 2018 г.) (рис. 1). Отбор производился драгой и боксорером вместе с вмещающими/подстилающими осадками. Глубина моря не превышала 20 м.

Материал изучался на базе Центра коллективного пользования ДВГИ ДВО РАН с применением известных методик [7, 8]. Анализ минерального состава проводился в сухих порошках на минидифрактометре MiniFlex II (“Rigaku”, Япония) в монохроматизированном $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Содержание кремния было измерено в ходе гравиметрического анализа после сплавления с безводным карбонатом натрия. Для определения содержания РЗЭ и других элементов в предварительно растертых и разложенных кислотами пробах ($\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4 + \text{HF}$) использовались спектрометры с индуктивно связанной плазмой – масс-спектрометр Agilent 7500c (“Agilent Technologies”, США) и атомно-эмиссионный спектрометр iCAP-7600 Duo (“Thermo Electron Corporation”, США). Состав РЗЭ был нормализован на NASC – глинистый сланец Северной Америки [9]. Геохимические данные проходили статистическую обработку (корреляционный, факторный анализ).

¹ Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичёва Дальневосточного отделения Российской академии наук, Владивосток, Россия

² Первый институт океанографии Министерства природных ресурсов Китая, Циндао, Китай

³ Дальневосточный геологический институт Дальневосточного отделения Российской академии наук, Владивосток, Россия

*E-mail: kolesnik_o@poi.dvo.ru

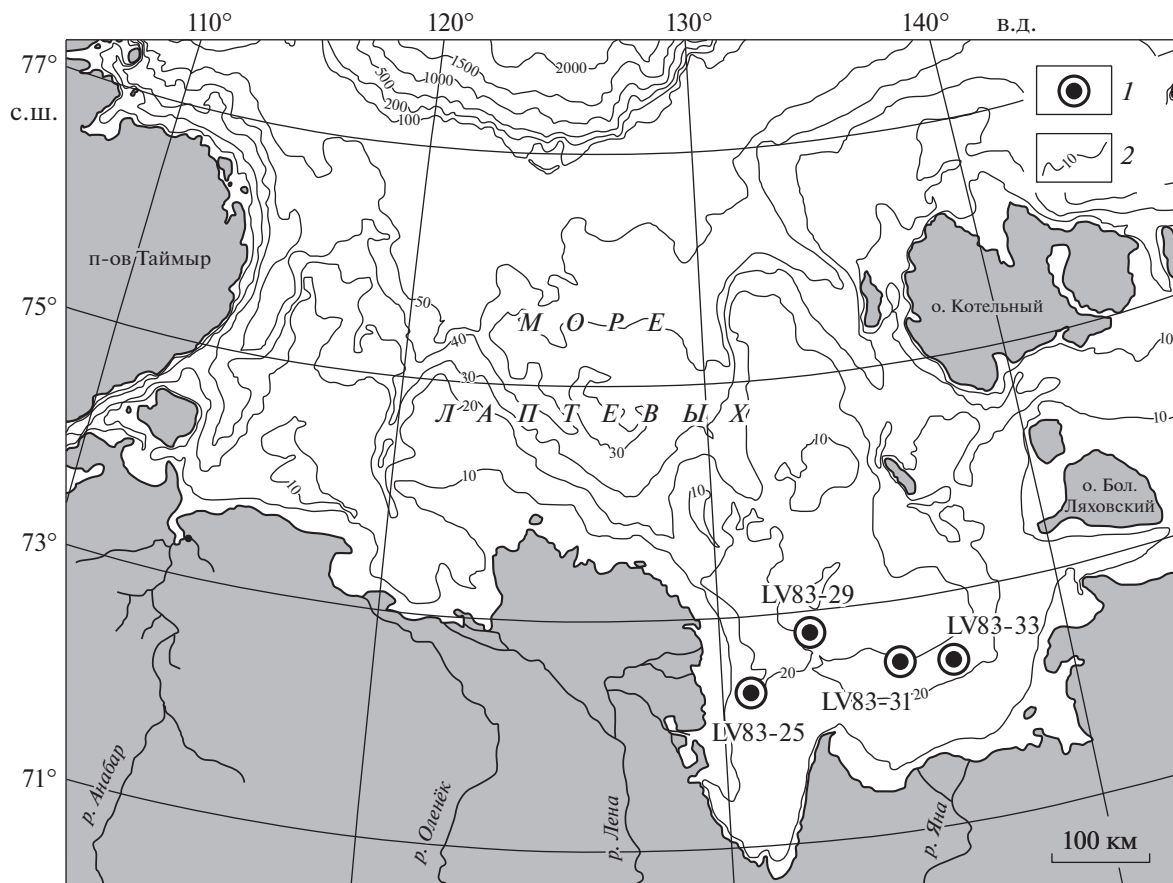


Рис. 1. Карта фактического материала. 1 – местоположение и номера станций отбора ЖМО; 2 – изобаты, м.

РЕЗУЛЬТАТЫ

В большинстве случаев ЖМО представляют собой биоморфозы по трубкам червей-илоедов (полихет). Длина средней трубки составляет 3–5 см, диаметр отверстия (канала) и толщина стенки – по 1.5 мм. Реже фиксируются корочки выпуклой формы приблизительно той же или чуть большей мощности (биоморфозы по фрагментам крупных трубок полихет и/или “каркасов” других животных). Окраска от желто-бурой с преобладанием светлых оттенков до сероватой. Внутренняя сторона отдельных корочек покрыта тусклым черным налетом. Структура поверхности шероховатая. На микроуровне хорошо видно, что, в сущности, все ЖМО – это осадки, сцементированные рудным веществом. Рентгенометрически в аутигенной части ЖМО подтверждено массовое присутствие гётита, эпизодическое – лепидокрокита и вернадита (рис. 2). Есть другие слабо окристаллизованные и аморфные фазы. Литогенная часть включает полевые шпаты, кварц, слюды, глинистые минералы. Минеральный состав литогенной части ЖМО соответствует составу донных осадков – терригенных пелито-алевритовых, алеврито-пелитовых илов с примесью частиц

песчаной размерности, синевато-серых, иногда с коричневыми разводами и следами биотурбации.

Химический состав ЖМО отражает особенности минерального состава и связан с балансом аутигенного и литогенного материала. Содержание железа – 14.58%, марганца – 0.18% (здесь и далее приводятся средние значения; табл. 1). Парный коэффициент корреляции r равен 0.95. По соотношению железа и марганца ЖМО относятся к железистому типу. Содержание фосфора составляет 0.71%. Из числа главных элементов только он, наряду с железом, накапливается в процессе аутигенного минералообразования: шести- и соответственно трехкратное увеличение содержания относительно осадков. Элементы взаимосвязаны, $r = 0.89$. Образцы содержат большее количество кремния (22.10%) и алюминия (6.53%). Оно приближается к тому, которое фиксируется в осадках. Кремний и алюминий составляют основу литогенной части ЖМО, $r = 0.87$.

В ЖМО содержится 10.17 г/т скандия, 20.61 г/т иттрия, 173.06 г/т лантаноидов (табл. 1). Церий самый распространенный. На его долю приходится не менее 38.76% от суммарного содержания лантаноидов (ΣLn). Характерно доминирование

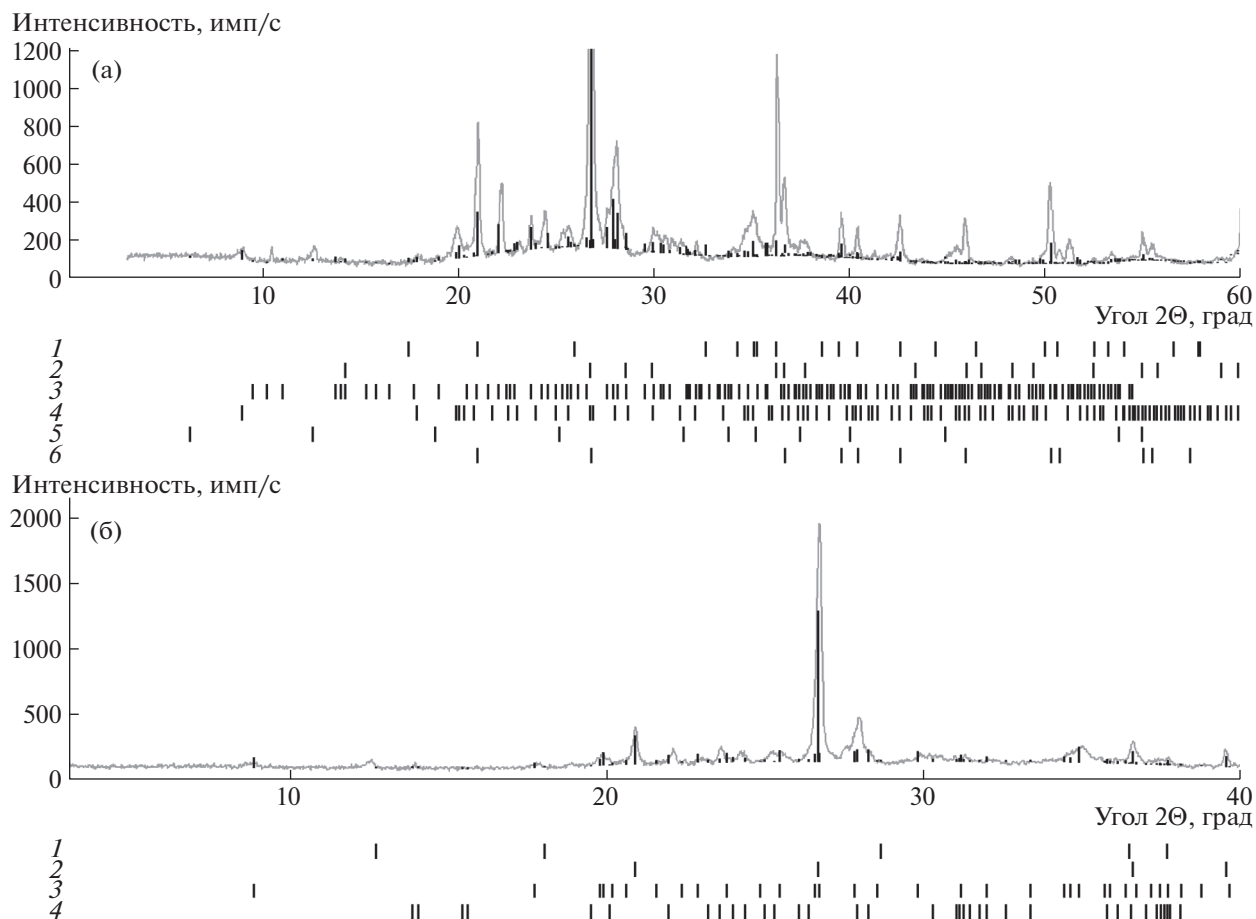


Рис. 2. Рентгенодифракционные спектры рудного вещества в составе ЖМО моря Лаптевых. На спектрах кривой серого цвета обозначен фоновый сигнал, черными вертикальными линиями – пики, по которым диагностировались минералы. Штрихи под спектрами характеризуют дифракционные картины от каждого конкретного минерала. (а) – охристая масса: 1 – гётит, 2 – лепидокрокит, 3 – плагиоклаз, 4 – мусковит, 5 – хлорит, 6 – кварц; (б) – черный налет: 1 – вернадит, 2 – кварц, 3 – мусковит, 4 – анортоклаз.

легких РЗЭ (ЛРЗЭ) над тяжелыми (ТРЗЭ). Нормализованное значение ЛРЗЭ/ТРЗЭ равно 1.55. Средний состав лантаноидов в нормализованном виде представлен на рис. 3. Специфика состава РЗЭ заключается, прежде всего, в дефиците церия ($Ce_{an} = 0.88$) и обогащении средними РЗЭ (СРЗЭ) (рис. 3, табл. 1). Аномалии европия не наблюдается ($Eu_{an} = 0.98$). Между иттрием и ΣLn существует значимая прямая связь, $r = 0.97$. Скандий не имеет статистически значимой корреляции с иттрием и ΣLn . Сила и направленность связи РЗЭ с другими химическими элементами в пространстве главных факторов отображены на рис. 4. Иттрий и ΣLn входят в группу на базе железа и марганца и сильнее всего коррелируют с ураном, свинцом, вольфрамом, молибденом, кобальтом, цинком, мышьяком. Для ΣLn с перечисленными микроэлементами значения r в целом выше, чем для иттрия, и составляют соответственно 0.94; 0.91; 0.90; 0.89; 0.85; 0.83; 0.82. С железом и марганцем связь тоже достаточно тесная:

значения r для ΣLn – 0.68 и 0.82, для иттрия – 0.65 и 0.84. Скандий тяготеет к группе элементов, контрастных по своим свойствам элементам первой группы. Ядром второй группы выступают кремний и алюминий. Наиболее значимую прямую связь скандий имеет с цезием, литием, гафнием, рубидием (r : 0.81; 0.79; 0.76; 0.63 соответственно).

ОБСУЖДЕНИЕ

Юго-восточная часть моря Лаптевых – район неглубоких малоподвижных вод с недостатком кислорода, большая часть которого расходуется на окисление выносимого с континента органического вещества [11, 12]. Поэтому вполне закономерно, что изученные ЖМО являются продуктом субокислительного диагенеза. Происхождение объясняет, в частности, почти полное отсутствие в составе ЖМО марганца, наличие отрицательной аномалии церия и обогащение СРЗЭ относительно сланца (рис. 3, табл. 1) [13–15].

Таблица 1. Содержание главных элементов и РЗЭ в ЖМО и донных осадках моря Лаптевых

Элементы и геохимические показатели	ЖМО, $n = 20$			Донные осадки			
	$x_{\text{ср}}$	x_{min}	x_{max}	вмещающие ЖМО, $n = 3$			шельф в целом [10]
				$x_{\text{ср}}$	x_{min}	x_{max}	
Fe, %	14.58	9.43	20.40	4.69	4.08	5.13	—
Mn	0.18	0.09	0.33	0.23	0.11	0.35	—
P	0.71	0.47	0.96	0.11	0.09	0.12	—
Si	22.10	18.00	26.70	27.07	25.66	28.57	—
Al	6.53	5.68	7.20	8.22	7.90	8.55	—
Sc, г/т	10.17	7.14	12.04	14.44	13.45	15.52	—
Y	20.61	14.98	29.54	26.60	25.30	27.80	—
La	35.76	30.98	46.55	41.07	38.40	44.09	45.50
Ce	68.75	60.23	82.02	91.84	87.72	96.76	90.10
Pr	8.08	6.82	10.37	9.75	9.14	10.48	9.95
Nd	34.76	30.01	42.01	37.09	35.27	39.32	36.60
Sm	6.63	5.07	8.89	7.33	7.18	7.59	6.29
Eu	1.37	1.09	2.01	1.54	1.47	1.59	1.42
Gd	5.70	4.33	8.01	6.60	6.43	6.88	5.64
Tb	0.84	0.66	1.27	0.89	0.87	0.91	0.83
Dy	4.96	3.81	6.84	4.80	4.48	4.97	4.39
Ho	0.83	0.61	1.37	0.95	0.92	0.99	0.83
Er	2.53	2.01	3.88	2.78	2.60	2.88	2.48
Tm	0.31	0.21	0.55	0.41	0.39	0.42	0.34
Yb	2.22	1.53	3.03	2.67	2.61	2.75	2.35
Lu	0.32	0.21	0.43	0.41	0.38	0.44	0.34
ΣLn	173.06	150.12	207.81	208.13	197.88	220.07	207.06
ЛРЗЭ/ТРЗЭ	1.55	1.38	1.88	1.46	1.43	1.51	1.76
Ce _{ан}	0.88	0.77	1.04	1.00	0.98	1.02	0.92
Eu _{ан}	0.98	0.76	1.33	0.97	0.95	0.99	1.05

Примечание. Прочерк – нет данных.

Очевидно, что главный процесс минералообразования должен был протекать на горизонтальном геохимическом барьере, у границы окисленных (поверхностная пленка, подверженная сезонному растворению) и восстановленных донных осадков. Однако биотурбация внесла в процесс существенные коррективы. Через каналы, создаваемые роющими бентосными организмами, кислород с поверхности дна проникал в глубь восстановленных осадков [3, 16]. У стенок каналов происходило окисление восстановленных форм железа и марганца, которые диффундировали из нижележащей осадочной толщи. Подвижность железа и марганца, как и целого ряда сопутствующих микроэлементов, включая лантаноиды и иттрий, обеспечивалась перекристаллизацией аморфных гидроксидов, поступавших в осадки в процессе терригенной седиментации

при определяющей роли реки Лены [11, 12]. Будучи элементом, геохимически менее подвижным, чем марганец, железо выпадало из илового раствора в виде кристаллических (гётит; рис. 2), слабо окристаллизованных и аморфных фаз (собственно лимонит) сразу по достижении редокс-барьера. Марганец образовывал твердую фазу (вернадит; рис. 2) только внутри сравнительно широких каналов, способных обеспечить поставку достаточного количества кислорода. Из многочисленных примеров в океане известно [13], что в состав свежесоздаваемых гидроксидов, а затем и минералов марганца за счет совместного окисления и сорбции входят церий, кобальт, медь, никель, молибден. В нашем случае связь подтверждается результатами корреляционного анализа (рис. 4). На поверхности гидроксидов железа также фиксировался весь спектр лантаноид-

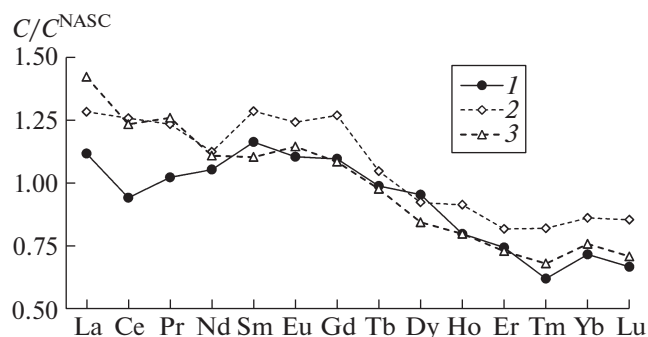


Рис. 3. Средний состав РЗЭ в ЖМО и донных осадках моря Лаптевых, нормализованный на сланец NASC. 1 – ЖМО; 2, 3 – донные осадки: 2 – вмещающие ЖМО, 3 – шельф в целом [10].

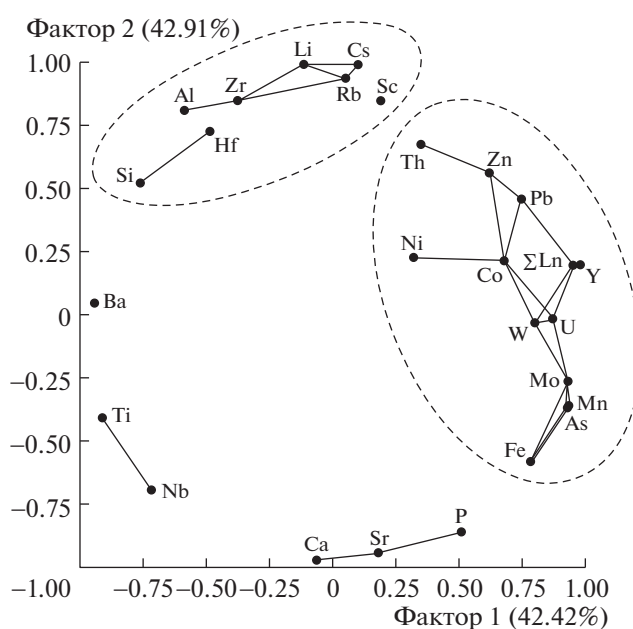


Рис. 4. График влияния главных факторов на содержание РЗЭ и других элементов в ЖМО моря Лаптевых. Сплошными линиями отмечены сильные положительные корреляционные связи ($r \geq 0.90$), пунктирными – основные группы элементов.

дов. В изученных ЖМО заключено существенно больше фосфора, чем в осадках. Это связано с накоплением железа в ЖМО и процессом сорбции фосфора на гидроксидах железа из илового раствора. Сорбция фосфат-иона в океане идет вне зависимости от природы гидроксидов и способствует дополнительному извлечению трехвалентных лантаноидов [13]. Видимо, в нашем случае это выразилось, во-первых, в дефиците церия в составе РЗЭ, во-вторых – в сильной положительной корреляции фосфора и железа (рис. 3, табл. 1).

Поскольку в постседиментационных процессах в океане участвует исключительно реакционноспособная часть РЗЭ (максимум реакционноспособных форм имеют СРЗЭ) [13], в терриген-

ных почти полностью восстановленных осадках района исследования вклад РЗЭ, мобилизованных в ходе диагенетических реакций, оказался крайне мал, избирателен (в основном СРЗЭ) и не сопоставим с изначальным содержанием РЗЭ в донных осадках (табл. 1). На этом фоне сильно возрастает значимость состава РЗЭ в литогенном веществе, находящемся в ЖМО, и, соответственно, в самих осадках. Данный вопрос рассмотрен нами ранее [10].

Общее содержание РЗЭ в изученных ЖМО измеримо с теми значениями, которые демонстрируют образцы из других арктических морей (первые сотни г/т), но на порядок ниже значений, типичных для пелагических районов океана

[1, 5, 7, 13–15]. Относительно низкое содержание, скорее всего, связано с высокой скоростью роста ЖМО вблизи источников сноса, в зоне влияния мощных транспортирующих агентов, таких как река Лена.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Биоморфозы по трубкам полихет – преобладающий тип ЖМО в юго-восточной части моря Лаптевых. Это двухкомпонентные образования, где каждый компонент характеризуется своим происхождением и распределением РЗЭ. Аутигенное вещество (первый компонент), состоящее главным образом из лимонита, формировалось за счет перекристаллизации аморфных гидроксидов, которые поступали из толщи терригенных осадков в условиях субокислительного диагенеза. Существующий в осадках недостаток кислорода локально компенсировался процессами биотурбации. Новообразованные фазы сорбировали лантаноиды и иттрий. С аутигенным веществом связано наличие в ЖМО отрицательной аномалии церия и до какой-то степени повышенное относительно сланца содержание СРЗЭ. Литогенное (алюмо)силикатное вещество (второй компонент) наследует состав РЗЭ осадков [10] и, по видимому, включает в себя большую часть скандия. Суммарное содержание РЗЭ в ЖМО ниже, чем в осадках, что говорит о незначительном количестве подвижных форм РЗЭ, которые могли участвовать в постседиментационных процессах. Полученные сведения расширяют представления об арктическом железомарганцевом рудообразовании, реализуемом в рамках приконтинентального типа литогенеза.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено за счет средств РФФИ (грант № 18–05–60104 Арктика). Экспедиционные работы поддержаны Минобрнауки России в рамках государственного задания ТОИ ДВО РАН (тема № 0271-2019-0005, рег. № АААА-А17-117030110033-0), Государственным фондом естественных наук Китая (гранты № U160641 и № 41420104005), грантом провинции Шаньдун для Национальной лаборатории морских наук и технологий Циндао (грант № 2018SDKJ0104-3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шнюков Е.Ф., Огородников В.И., Красовский К.С. Железо-марганцевые конкреции морей СССР // Геологический журнал. 1987. Т. 47. № 1. С. 32–43.
2. Yakovlev A.V. Some Lithological-geochemical Features of Modern Bottom Sediments of the Laptev Sea Shelf // Berichte zur Polarforschung (Reports on Polar Research). 1995. V. 176. P. 324–333.
3. Hölemann J.A., Schirmacher M., Kassens H., Prange A. Geochemistry of Surficial and Ice-Rafted Sediments from the Laptev Sea (Siberia) // Estuarine, Coastal and Shelf Science. 1999. V. 49. P. 45–59.
4. Калягин А.Н., Тищенко П.Я., Гуков А.Ю. и др. О природе железо-марганцевых образований моря Лаптевых // Тихоокеанская геология. 2001. Т. 20. № 2. С. 87–96.
5. Иванова А.М., Смирнов А.Н., Ушаков В.И. Кайнозойский рудогенез в шельфовых областях России. СПб.: ВНИИОкеангеология, 2005. 167 с.
6. Батурин Г.Н., Дубинчук В.Т. Состав железомарганцевых конкреций моря Лаптевых // Геология морей и океанов. Материалы XIX Международной научной конференции (Школы) по морской геологии. М.: ИО РАН, 2011. Т. 2. С. 143–147.
7. Колесник О.Н., Колесник А.Н. Редкие земли и иттрий в железомарганцевых конкрециях Чукотского моря // Литология и полезные ископаемые. 2015. № 3. С. 203–214.
8. Михайлик П.Е., Михайлик Е.В., Зарубина Н.В. и др. Вещественный состав и распределение РЗЭ в железомарганцевых корках подводных возвышенностей Беляевского и Медведева (Японское море) // Тихоокеанская геология. 2014. Т. 33. № 5. С. 3–16.
9. Gromet L.P., Haskin L.A., Korotev R.L., Dymek R.F. The “North American Shale Composite”: Its Compilation, Major and Trace Element Characteristics // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1984. V. 48. № 12. P. 2469–2482.
10. Астахов А.С., Семилетов И.П., Самтарова В.В. и др. Редкоземельные элементы донных осадков восточно-арктических морей России как индикаторы терригенного сноса // ДАН. 2018. Т. 482. № 4. С. 451–455.
11. Бургуто А.Г., Дорофеев В.К., Рекант П.В. и др. Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1 : 1 000 000 (третье поколение). Серия Лаптево-Сибироморская. Лист S-53 – о. Столбовой, S-54 – Ляховские о-ва. Объяснительная записка. СПб.: Картографическая фабрика ВСЕГЕИ, 2016. 300 с.
12. Большианов Д.Ю., Васильев Б.С., Виноградова Н.П. и др. Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1 : 1 000 000 (третье поколение). Серия Лаптево-Сибироморская. Лист S-51 – Оленёкский зал., S-52 – дельта р. Лены. Объяснительная записка. СПб.: Картографическая фабрика ВСЕГЕИ, 2014. 274 с.
13. Дубинин А.В. Геохимия редкоземельных элементов в океане. М.: Наука, 2006. 360 с.
14. Bau M., Schmidt K., Koschinsky A., et al. Discriminating Different Genetic Types of Marine Ferromanganese Crusts and Nodules Based on Rare Earth Elements and Yttrium // Chemical Geology. 2014. V. 381. P. 1–9.
15. Josso P., Pelleter E., Pourret O., et al. A New Discrimination Scheme for Oceanic Ferromanganese Deposits Using High Field Strength and Rare Earth Elements // Ore Geology Reviews. 2017. V. 87. P. 3–15.
16. Kristensen E. Organic Matter Diagenesis at the Oxidic/anoxic Interface in Coastal Marine Sediments, with Emphasis on the Role of Burrowing Animals // Hydrobiologia. 2000. V. 426. P. 1–24.

FIRST DATA ON THE DISTRIBUTION OF RARE EARTH ELEMENTS IN THE LAPTEV SEA FERROMANGANESE DEPOSITS

O. N. Kolesnik^{a,#}, A. N. Kolesnik^a, Xiangwen Ren^b, A. A. Karabtsov^c, A. S. Astakhov^a, and Xuefa Shi^b

^a *V.I. Il'ichev Pacific Oceanological Institute, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, Vladivostok, Russian Federation*

^b *First Institute of Oceanography, Ministry of Natural Resources, Qingdao, People's Republic of China*

^c *Far East Geological Institute, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, Vladivostok, Russian Federation*

[#] *E-mail: kolesnik_o@poi.dvo.ru*

Presented by Academician M.I. Kuz'min September 14, 2020

The study covers the issue of distribution of rare earth elements (REEs) in the southeastern Laptev Sea ferromanganese deposits (FMDs). The ore part of FMDs consisting mainly of iron hydroxides (limonite) results from the process of sub-oxic diagenesis enhanced by bioturbation. It is responsible in FMDs for patterns with low cerium and, in some measure, for high middle REEs. The (alumino)silicate part of FMDs is genetically related with bottom sediments, corresponds to their REE composition, and in all appearances controls the scandium content. Because of the high formation rate of hydroxides, the total REE content in FMDs is lower than in bottom sediments.

Keywords: ferromanganese deposits, bottom sediments, yttrium, scandium, lanthanides, Laptev Sea, diagenesis, bioturbation