ЖЕЛЕЗОМАРГАНЦЕВЫЕ КОНКРЕЦИИ ПРЕСНОВОДНЫХ ВОДОЕМОВ ОСТРОВА ОЛЬХОН (Байкал) И КУЛУНДИНСКОЙ РАВНИНЫ (Западная Сибирь) В.Д. Страховенко^{1,3}, С.И. Школьник², И.В. Даниленко¹

¹ Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, 630090, Новосибирск, просп. Академика Коптюга, 3, Россия,

² Институт земной коры СО РАН, 664033, Иркутск, ул. Лермонтова, 128, Россия

³ Новосибирский государственный университет, 630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 2, Россия

Приводятся данные о морфологических, минералогических и геохимических особенностях пресноводных железомарганцевых конкреций о. Ольхон (сасинская свита) и Кулундинской равнины (оз. Порожнее). Установлено, что для конкреции типичны ритмические текстуры, в строении которых выделяются макро- и микрослои с характерным присутствием минерализованной микрофлоры. Слои сложены либо кристаллическими минеральными фазами Mn при тонкодисперсных образованиях Fe (оз. Порожнее), либо наоборот кристаллическим гетитом при рентгеноаморфных фазах Mn (о. Ольхон). Обособление минеральных фаз марганца и железа внутри конкреций происходит в процессе их формирования и диагенезе.

Изученные пресноводные конкреции характеризуются как высокими Mn/Fe отношениями (оз. Порожнее), так и сравнительно низкими (о. Ольхон). Преобладание железистой фазы в конкрециях о. Ольхон определило высокие концентрации РЗЭ, в том числе Се. Конкреции оз. Порожнее, вероятнее всего, формировались при более высоких скоростях роста, что отразилось на низких концентрациях РЗЭ и величине Се аномалии. Детальный анализ химического, минерального состава и текстурно-структурных особенностей исследованных железомарганцевых конкреций убедительно свидетельствует о низкотемпературном гидротермальном источнике поставки рудного вещества.

Геохимия, минералогия, железомарганцевые конкреции, пресноводные водоемы, Сибирь

FERROMANGANESE NODULES OF FRESHWATER RESERVOIRS OF OL'KHON ISLAND (Baikal) AND THE KULUNDA PLAIN (West Siberia)

V.D. Strakhovenko, S.I. Shkol'nik, and I.V. Danilenko

Morphology and mineralogical and geochemical compositions of freshwater ferromanganese nodules of Ol'khon Island (Sasa Formation) and Kulunda Plain (Lake Porozhnee) were studied. The study has shown rhythmic structures of the nodules, formed by macro- and microlayers with mineralized microflora. The layers are composed of either crystalline Mn mineral phases and finely dispersed Fe phases (Lake Porozhnee) or, on the contrary, crystalline goethite and X-ray amorphous Mn phases (Ol'khon Island). Separation of Mn and Fe mineral phases in the nodules proceeded during their formation and diagenesis.

The freshwater nodules show both high (Lake Porozhnee) and low (Ol'khon Island) Mn/Fe ratios. The predominance of Fe phase in the Ol'khon nodules accounts for their high contents of REE, including Ce. The Porozhnee nodules grew, most likely, more rapidly, which is reflected in their low REE contents and Ce anomaly. The examined chemical and mineral compositions, textures, and structures of the nodules testify to the low-temperature hydrothermal source of their ore substance.

Geochemistry, mineralogy, ferromanganese nodules, freshwater reservoirs, Siberia

введение

На территории Сибири широко распространены как древние, так и современные марганцевые и железомарганцевые образования различного генезиса. Накопление древней марганцевой минерализации происходило в геодинамической обстановке континентальной окраины с широким развитием вулканических островных дуг в течение протерозоя–раннего кембрия и раннего девона в наложенных рифтогенных прогибах [Кассандров, Кассандрова, 2007]. Марганцевая минерализация приурочена к венд-кембрийским вулканогенно-осадочным толщам складчатого обрамления Сибирской платформы, и генезис этих проявлений, как правило, гидротермальный [Конева, 1994; Школьник, Летникова, 2015]. Наиболее изученные современные железомарганцевые образования Сибири представлены железомарганцевыми корками и конкрециями донных отложений оз. Байкал [Бухаров, 1992; Amirzhanov, 1993; Гранина и др., 2010]. В районе оз. Байкал в верхнемиоценовых-раннеплиоценовых отложениях сасинской свиты о. Ольхон выявлен еще один тип озерной марганцевой минерализации. Данные о строении

© В.Д. Страховенко[⊠], С.И. Школьник, И.В. Даниленко, 2018

[™]e-mail: strahova@igm.nsc.ru

DOI: 10.15372/GiG20180202

и генезисе этих конкреционных железомарганцевых (ЖМК) образований опубликованы авторами в 2016 г. [Школьник и др., 2016].

Среди изученных 268 малых водоемов Сибири ЖМК значительного размера выявлены лишь в донных илах пресного водоема Порожнее (Кулундинская равнина). В статье, опубликованной в 2006 г., оценена скорость роста ЖМК, их общий химический состав и состав донных отложений, почв водосбора и вод [Щербов, Страховенко, 2006].

Работами Н.Г. Бетехтина, Н.М. Страхова и ряда других литологов создана и довольно долго господствовала гипотеза чистого химического осаждения из морской воды Мп-Fe минерализации [Бетехтин, 1944; Страхов, 1993; и др.]. Но уже в то время появились теории о важной роли микроорганизмов в отложении ЖМК и других подобных образований, особенно в озерных условиях, хотя и прямое химическое осаждение из наддонной воды не отвергалось. Особенно широко идеи биогенного происхождения природных соединений рассматривались в работах академика В.И. Вернадского [Вернадский, 1980].

Детальное описание микроскопического строения в сопоставлении с геохимическими характеристиками ЖМК пресноводных водоемов сасинской свиты (о. Ольхон) и оз. Порожнее (Кулундинская равнина), расположенных в различных геологических обстановках, предоставляет новую информацию о поведении отдельных элементов на различных этапах процесса конкрециобразования. Так, например, в различных публикациях о химическом составе ЖМК из пресноводных водоемов отмечается преобладание железа над марганцем в их составе, в отличие от океанских конкреций. Считается, что конкреции, выпавшие из воды и находящиеся на поверхности илов, более обогащены Мп, тогда как в погребенных резко преобладает Fe [Семенович, 1973; Мооге, 1981; Морозов, 1985; Дубинин и др., 2008].

Цель работы — изучить морфологические, минералогические и геохимические особенности индивидуального состава ЖМК пресноводных водоемов и установить специфику перераспределения в них элементов в процессе седиментогенеза для расшифровки условий их формирования.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Изучение морфологии, фазового и химического состава ЖМК и вмещающих илов проведено с помощью современных аналитических методов: сканирующего электронного микроскопа (CЭМ), рентгеновской дифрактометрии (XRD), атомной абсорбции (AA) с использованием пламенных и электротермических методов атомизации. Диагностику состояния минеральных объектов (аморфного и кристаллического), форму вхождения и тип «воды» определяли методом инфракрасной (ИК) спектроскопии. Все анализы АА проводились по аттестованным методикам НСАМ. Точность и правильность результатов анализа подтверждена отечественными стандартными образцами, которые анализировались вместе с представленными пробами. Полученные результаты соответствуют аттестованным значениям определяемых элементов.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В водоеме у с. Порожнее (Кулундинская равнина) пробоотбор проведен с катамарана специальным пробоотборником. Донные отложения опробованы поинтервально с шагом 1—3 см: до глубины 9 см осадок представлен алевропелитовым илом с преобладанием кварца, полевого шпата, кальцита, ниже в составе ила становится значительно меньше кальцита и осадок приобретает агломератовую структуру со сферическими образованиями различного состава от 0.5—1.0 до 15—20 мм в диаметре. ЖМК выявлены также на поверхности осадка на разделе сред «донный осадок—вода». Конкреции распределены по профилю донных отложений неравномерно.

На водосборной площади собраны образцы почв, почвообразующих суглинков и вод водоема и родников. Почвы – степные черноземы, встречаются солончаки. Почвообразующими породами служат лессовидные суглинки с примесью карбонатного материала. По береговой линии водоема расположено множество мелких оврагов с обрывистыми берегами и вытекающими на поверхность родниками немного выше уреза воды. Воды родников щелочные. На воде в местах выхода двух родников по северному берегу водоема встречаются пленки гидроксидов Fe и Mn. Воды этих двух родников относительно вод других родников обогащены Na, Mg, Mn, Ba, Co и Mo более чем в 10 раз.

Процессы формирования донных отложений в водоеме сопровождались обогащением их основной массы по сравнению с суглинками Ca, Sr, Mn, однако количество Fe, Mo и Cu осталось почти на том же уровне, что и в суглинках (рис. 1). В ЖМК концентрация элементов относительно их уровня в основной массе осадка слабо увеличилась для Pb, Zn, V, Cu, Ni, Fe и значительно для Mo, Co, Ba, Mn.

Все конкреции независимо от размера имеют сферическую форму, зонально-концентрическое строение, осложненное внутренней, иногда несимметричной, структурой, состоят из ядра и облекающих его оболочек.



Рис. 1. Усредненные содержания элементов в донном иле и ЖМК, нормированные к значениям суглинков Зап. Сибири [Экогеохимия, 1996].

1 — конкреция Mn-Fe, 2 — донный осадок, 3 — почва водосбора, 4 — суглинок.

Ч Li Na Mg Al K Ca V Cr Mn Fe Co Ni Cu Zn Mo Sr Cd Sb Ba Pb 1 ---2 3 ----4 Методом рентгеноструктурного анализа в образцах Fe-Mn конкреций диагностированы слоистые минералы марганца: 9.6 Å-минералы – бузерит-I (Bus-I), бузерит-II (Bus-II), асболан (Asb), тодорокит (Tod); 7.2 Å-бернессит (Bir) (рис. 2, *a*). Химическая формула этих минералов может

(Asb), юдорокит (10d), 7.2 А-осрнессит (DII) (рис. 2, *a*). Анмическая формула этих минералов может быть представлена в общем виде: $[Mn^{+4}(O,OH)_2]^+[R_{05-1}(OH)_{1.5}] \cdot nH_2O$, где R = Mn^{3+} , Na, Ba, Ca и др. Их структуры отличаются между собой составом межслоевых катионов и количеством молекул воды, связанных со слоями $[MnO_6]$ -октаэдров [Пальчик и др., 2012]. Обнаружен псиломелан $MnO_2 nH_2O$ и следы вернадита $(Mn^{4+}, Fe^{3+}, Ca, Na)(O,OH)_2 nH_2O$ (Ver) (уточнено методом ИК спектроскопии). Среди породообразующих минералов присутствуют кварц, плагиоклаз, хлорит, слюда, кпш; следы органического вещества не обнаружены. Определение минерального состава ЖМК довольно затруднительно вследствие высокой дисперсности отдельных минеральных фаз, а также и потому, что среди них преобладают плохо окристаллизованные и рентгеноаморфные фазы. Эти минералы обладают подобными слоистыми структурами и склонны к формированию смешанослойных образований и срастаний. Поэтому зачастую на рентгенограммах проявляются только характерные сильные рефлексы с межплоскостными расстояниями (d) 9.6—10 Å и 7.2—7.4 Å. Для более детальной идентификации образцы были подвергнуты температурной обработке. Бузерит-I после отжига в течение 1 ч при 105 °C перешел в 7.2 Å-бернессит в результате потери слабосвязанной воды. На рис. 2, *a* мы можем наблюдать уменьшение интенсивности пика d = 9.6 Å и увеличение интенсивности пика d = 7.2 Å, а рефлекс d = 9.6 Å сдвигается на



Рис. 2. *а* — рентгенограммы Fe-Mn минералов ЖМК оз. Порожнее (Кулундинская равнина) при разных температурах.

б — ИК-спектр Fe-Mn минералов:

исходный (1), после отжига при t = 200 °C в течение 1 ч (2). На врезке (в) приведены ИК-спектры в области валентных колебаний воды и ОН-связей.

Bus — бузерит, Asb — асболан, Tod — тодорокит, Bir — бернессит, Psi — псиломелан, Pl — плагиоклаз, Qtz — кварц, Chl — хлорит.

d = 9.3 Å. При отжиге 200 °C практически разрушается структура 7.2 Å-бернессита и существенно снижается интенсивность рефлекса d = 9.3 Å в результате разрушения структуры асболана. В зависимости от вида сорбированных катионов бернессит может переходить в 4.9 Å-оксид (который присутствует в данных образцах) либо в аморфное состояние. Частичное сохранение рефлекса d = 9.3 Å при 200 °C говорит о наличии бузерита-II и тодорокита, присутствие которого в незначительном количестве подтверждено ИК спектроскопией. Несмотря на результаты АА анализа образцов ЖМК, которые показывают до 8 % Fe, минералов железа в пробах обнаружено не было. Диагностику аморфных и ультрадисперсных фаз, которые не удается идентифицировать XRD анализом, в ряде случаев можно провести методом ИК спектроскопии [Ожогина и др., 2004]. Например, в Fe-Mn конкрециях обычно присутствует тодорокит совершенной структуры, в котором есть кристаллизационная вода (полосы 3200 и 1590 cm^{-1}). По мере возрастания несовершенства структуры минерала количество абсорбционной воды в нем увеличивается и происходит сдвиг полос до 1630 и 3400 см⁻¹ (см. рис. 2, б). После нагревания при 200 °C наблюдается уменьшение интенсивности полос деформационных колебаний воды в области 1630 см⁻¹ и валентных колебаний в области 3400 см⁻¹, обусловленное потерей абсорбционной воды. Присутствие бузерита-II/тодорокита подтверждается наличием полос поглощения 432 и 468 см⁻¹, а дополнительная полоса в области 760 см⁻¹ свидетельствует о присутствии тодорокита, диагностика которого затруднена повышенным содержанием кварца ~15 % и п. ш. ~10 %.

Проведено элементное площадное сканирование распределения концентраций (Fe, Mn, Ba, Si, Al, Na, K, Co и др.) в конкрециях с помощью СЭМ. Выявлено зональное распределение по Fe, Mn (рис. 3) и Ba.

Сопоставление рассмотренных выше аналитических данных с данными СЭМ позволило выявить некоторые закономерности. В ходе накопления рудного вещества конкреции происходит захват зерен терригенных минералов на протяжении всего процесса осаждения вещества. Fe преобладает над Mn в наружной оболочке конкреций и присутствует в равном количестве в ядре. В качестве ядер конкреций выступают либо шаровидные образования, центральная часть которых представлена микроглобулями, облекающимися тончайшими радиально-ориентированными сплетениями нитей (рис. 4, *a*, δ), либо зерна терригенных минералов: кварца, полевых шпатов (см. рис. 4, *в*). В составе микроглобул фиксируются небольшие концентрации Ва, в отличие от состава остального радиально-игольчатого агрегата, который представлен, по-видимому, тодорокитом (см. рис. 4, *a*, δ).

Поверхность глобул состоит из наноразмерных чешуек, пластинок (см. рис. 4, б). Такая структура поверхности аналогична поверхности бактерий, чехол которых выполнен минерализованным гликока-



Рис. 3. Фото ЖМК (*a*, *г*) и площадного распределения в них концентраций марганца (*б*, *d*) и железа (*в*, *e*), выполненные с помощью электронного микроскопа MIRA-3.



Элемент	1	2	3	4
Mn, %	32	35	41	40
Fe	1.1	1.1		_
Ba	1.6	0.9	—	_
Са	1.9	2.0	3.5	3.0
Mg	1.1	3.2	1.5	1.4

Элемент	1	2	3	4
Mn, %	28	22	40	41
Fe	2.2	2.5	1.4	_
Ва	1.0	0.9	0.7	_
Ca	1.5	1.2	1.9	3.0
Mg	1.9	1.6	3.3	1.8



Элемент	2	3	4	5	Элемент	1	2	3
Mn, %	43	47	42	41	Mn, %	44	43	8
Fe	1.4	0.9	1.8	—	Fe	1.1	—	35
Ва	1.9	2.2	1.8	—	Ва	3	_	
Са	1.7	1.7	1.8	3.2	Са	2.0	3	1.5
Mg	1.5	1.5	1.7	2.0	Mg	1.5	1.5	1.0

Рис. 4. Фото, выполненные с использованием СЭМ.

а — марганцевые шаровидные образования, центральная часть представлена микроглобулой (1, 2), облекающейся радиально-ориентированными ватовидными сплетениями нитей (3, 4); *б* — марганцевая микроглобула: 1 — центральная часть, 2 — субпараллельные пластинки, 3 – каплевидные образования; *в* — обломок олигоклаза (1) с внешней фестончатой каймой (2) и фестончатые обособления с отчетливо фиксируемыми микрослойками (3, 4, 5); *г* — центральная зона конкреции со следами мнокократного дробления и регенерации и последующим обрастанием обломков вновь осаждающимися порциями (1, 2, 3).



Рис. 5. Фото, выполненные с использованием СЭМ.

а — тонкодисперсный агрегат, выполненный фазами Mn и Fe (1, 2) со слойками субпараллельно ориентированных форм (3, 4); δ — древовидные столбчатые образования с отчетливо фиксируемыми микрослойками (1, 2, 3, 4).

ликсом [Школьник и др., 2012]. При обрастании зерен терригенных минералов состав зонально-концентрических кайм сходен с составом шаровидных форм (см. рис. 4, в). Важно отметить, что следы процессов деструкции наблюдаются уже в ядерной части (см. рис. 4, г). Ядерные зоны конкреций сложены многократно дроблеными обломками со следами регенерации и последующим обрастанием вновь осаждающимися порциями. Для всех конкреций внутренняя (основная) часть сложена скорлуповатосферическими колломорфными образованиями с зональным чередованием фаз разной степени кристалличности, обводненности и значительным колебанием Mn/Fe отношения (рис. 5, a). Непрерывность этих зон постоянно нарушается пустотами и трещинами, прослоями, заполненными в основном минеральными фазами Mn (см. рис. 5, б). Для Mn фаз характерны микрослоистые образования фестончатой или древовидной текстуры, в которых светлые и темные слойки отличаются между собой степенью кристалличности, а от основной минеральной массы конкреции практически полным отсутствием в химическом составе Fe и Ba. Согласно литературным данным, чаще всего подобные образования слагают бузерит-I и бузерит-II [Авдонин и др., 2014].

В краевых частях конкреций трещины и пустоты выполнены игольчатыми кристалликами, растущими от стенок прожилков, пустот навстречу друг другу, что указывает на их эпигенетическое происхождение по отношению к остальной матрице конкреций. Сложены они исключительно Mn фазами: псиломелан и/или асболан. Сопоставление химического состава ЖМК с составом вмещающего их донного осадка (по глубине керна) позволило установить, что конкреции, находящиеся на поверхности илов, более обогащены Mn, Mo и Ni,

Конкреция/Донный осадок

чем захороненные (рис. 6).

Рис. 6. Содержания элементов в ЖМК, отобранных с различной глубины керна, нормированные на концентрации элементов вмещающих донных отложений соответствующей глубины.

Конкреции: 1 — Мп-Fe, придонный слой; 2 -Мп-Fe, гл. 12—15 см; 3 — Мп-Fe, гл. 15— 18 см; 4 — Мп-Fe, гл. 21—24 см.





		-	-	
Mn, %	2.0	21	37	21.8
Fe	44	34	18	26.8
Ва	0.4	3.5	9.2	3.8
Са	0.9	0.6	0.6	1.0
Mg	0.4	0.3	0.2	0.4

Элемент	1	2	3	4
Mn, %	2.4	1.8	13	34
Fe	41	38	35	13
Ba		-	2	8
Са	0.6	0.7	0.4	0.4
Mg	0.4	0.4	0.4	0.5

Рис. 7. Фото, выполненные с использованием СЭМ.

Зонально-концентрическое строение одноядерной ЖМК (a) и двуядерной ЖМК (б) Сасинского проявления.

Железомарганцевые руды Сасинского проявления образуют линзовидный пласт (мощность до 0.5 м), содержащий конкреции от 0.5 до 1—2 см в диаметре, представляющие собой близкие к сфероидальной или эллипсоидальной форме хорошо индивидуализированные обособления с концентрическизональным внутренним строением (рис. 7, a, δ). Встречаются как одноядерные, так и сростковые конкреции, ядерная часть большинства которых обогащена Fe, а краевая – Мп. Границы зон фиксируются по текстурным и петрохимическим особенностям, например, увеличение доли Si и Al может указывать на существенную роль осадочного (терригенного) материала в составе микрослоя.

Согласно данным XRD анализа, в образцах Fe-Mn конкреций основная фаза – гетит (Goethite) FeO(OH), также присутствует кварц ~ 15 %, и есть следы бернессита (d = 7.2Å) (рис. 8, a). По данным AA анализа, Mn содержится ~ 10 %, других минералов Mn не обнаружено. Для детальной идентификации образцы были подвергнуты температурной обработке. Никаких изменений не выявлено. Методом ИК спектроскопии подтверждено наличие бернессита несовершенной структуры, для которого характерны полосы 470 и 530 см⁻¹ (см. рис. 8, δ).



На протяжении всего процесса осаждения вещества происходит захват и запечатывание зерен терригенных минералов (кварц и полевые шпаты), которые обрастают фестончатыми каймами, сложенные тонкоигольчатым агрегатом гетита (рис. 9). Отделение одного слоя от другого определяется отличием внутренней текстуры и их петрохимическим составом. Каж-

Рис. 8. Рентгенограмма Fe–Mn минералов ЖМК о. Ольхон.

а — Goethite – гетит; б — ИК-спектр Fe-Mn минералов гетит (Goethite) со следами бернессита (Bir). На врезке (в) приведен ИК-спектр в области валентных колебаний воды и ОН-связей.



Рис. 9. Фото, выполненные с использованием СЭМ.

1 — зерна кварца, окантованные фестончатыми каймами, в составе которых присутствуют кристаллический гетит (3, 5) и тонкодисперсный гидрогетит (4) в основной минеральной массе конкреции (2).



Рис. 10. Фото, выполненные с использованием СЭМ.

а — краевая часть конкреции с текстурами прорастания, черная стрелка — направление роста столбчатых пирамидок и белая — послойное формирование конкреции; *б* — нитчатая послойная текстура, унаследованная от бактериального мата.

дый слой конкреции отвечает одной из стадий роста и, как правило, отделен согласной границей. Перерыв в формировании конкреций, связанный с изменениями условий, фиксируется на микроуровне несогласными контактами соседствующих слоев. Выполненный на микроуровне анализ петрохимического состава показал закономерное увеличение содержания Mn и Ba и уменьшение концентраций Fe по направлению от центра к краю конкреции (см. рис. 7, *a*, *б*). Элементы роста, представляющие собой волнисто-слоистые, реже столбчатые образования, и текстуры деструкции характерны для всех изученных конкреций Сасинского проявления. Еще одним элементом внутреннего строения являются текстуры прорастания, представляющие собой столбчатые пирамидки, расширяющиеся в направлении роста (рис. 10, *a*). Часто можно видеть параллельные согласные концентрические слои, уже сформированные на начальном этапе, когда видны прорастания сквозь осадок с элементами его захвата. Формирование слойков происходит не из придонного слоя воды, а за счет неконсолидированных осадков, в которых они залегают. Каждый этап роста конкреции ограничен микрослоем с хорошо проявлений радиально-концентрической системой (см. рис. 10, *a*). Роль органического вещества при формировании конкреций Сасинского проявления, вероятнее всего, достаточно велика. Подтверждением может служить наличие нитчатых послойных текстур, подобных бактериальным матам [Авдонин и др., 2013] (см. рис. 7, *a*, 10, *б*). При формировании конкреций в тесном соприкосновении с рыхлым осадком бактериальные пленки, помимо Fe и Mn, могут включать в свою структуру и петрогенные компоненты (Si, Al) [Авдонин, Сергеева, 2007].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Химический состав железомарганцевых руд является важнейшим индикатором условий накопления и источника поставки вещества. В многочисленных публикациях по селективному обогащению ЖМК во вмещающих осадках различных озер, морей нет единого мнения об уровне накопления в них микроэлементов [Батурин, 2009; Батурин и др., 2009; Гранина и др., 2010; и др.]. Основными источниками поставки рудного вещества в железомарганцевых образованиях считаются гидротермальный и гидрогенный, различающиеся по соотношению основных (Mn, Fe) и содержанию ряда редких (Ni, Cu, Co, Zn, Pb, Mo и др.) и редкоземельных элементов [Аникеева, 2008; Дубинин, 2006; и др.]. Считается, что поведение Fe и Mn при диагенетических процессах на дне морей отличается от континентального литогенеза, а железомарганцевые океанические оксигидроксиды (корки и конкреции) характеризуются большей степенью накопления редких и рассеянных элементов относительно континентальных образований, имеющих более высокую скорость роста и соответственно имеющих более низкие содержания РЗЭ [Дубинин и др., 2008].

Сопоставление полученных аналитических данных по изучаемым ЖМК с аналогичными образованиями из озер Байкал и Большое Миассово (Южный Урал), а также Финского залива, Охотского моря и Тихого океана, позволяет выявить ряд закономерностей. Отношение Mn/Fe в изученных озерных конкрециях варьирует в широких пределах. Для конкреций о. Ольхон типично преобладание железа над марганцем и низкая величина Mn/Fe модуля (0.47—0.65), ЖМК оз. Порожнее, напротив, отличаются обогащением Mn (Mn/Fe модуль = 0.9—2.7). Выбранные для сравнения составы пресноводных конкреций озер Байкал и Большое Миассово имеют также отличающиеся значения марганцевого модуля (0.03—0.2 и 2.5—10.6 соответственно) [Батурин, 2011; Мороз, 2013]. Такие же широкие вариации отношений Mn/Fe типичны и для ЖМК Охотского моря от 0.6 до 9.2 [Батурин и др., 2012] и Тихого океана от 0.7 до 6.0 [Дубинин, 2008] (таблица).

Диапазон изменчивости содержаний элементов водообменного комплекса или породообразующих элементов (Ca, Mg, Na, K, Al, Si) совпадает независимо от значительного колебания соотношения Mn/Fe на локальном уровне (от участка к участку конкреции) и региональном (от объекта к объекту). Установлено, что наряду с железом и марганцем во всех конкрециях с различной степенью интенсивности накапливаются относительно вмещающего их осадка Mo, Co, Ni, Ba, Zn, As, U (рис. 11). Сумма цветных металлов (Co, Ni, Cu) во всех конкрециях невелика, и на классической диаграмме Э. Бонатти исследованные образцы занимают поле гидротермальных образований. Подобная картина наблюдается и по отношению Cu/Co-Cu (рис. 12) [Bonatti et al., 1972]. Для гидрогенных образований характерно преобладание Co при снижении Cu, гидротермальные образования отличаются крайне низкими концентрациями данных компонентов, только в высокотемпературных корках различных специализаций Cu/Co отношение может достигать высоких значений [Аникеева, 2008]. Помимо исследованных образцов в низкотемпературном гидротермальном поле расположилась большая часть составов ЖМК Охотского моря, озер Байкал и Большое Миассово. Составы тихоокеанских ЖМК тяготеют к полю гидрогенных образований.

Сравнение редкоземельного состава пресноводных и морских ЖМК приведено на рис. 13. Высокая сумма содержаний РЗЭ характерна для конкреций о. Ольхон (943—2485 г/т) и ряда Fe-Mn образований Тихого океана (1267—1638 г/т), для них же типично преобладание Fe над Mn. Конкреции оз. Байкал при близком Mn/Fe модуле имеют очень низкие содержания РЗЭ. Следует отметить, что для всех рассмотренных Fe-Mn образований характерны отрицательная Eu (значение Eu/Eu* < 1) и положительная Ce (значение Ce/Ce* > 1) аномалии. Слабая отрицательная аномалия Ce типична только для некоторых конкреционных образований озер Байкал и Порожнее. Наличие отрицательной Eu аномалии характерно для низкотемпературных гидротерм, в то время как положительная Ce аномалия, наряду с

Элемент	о. Ольхон,	Кулундинская равнина,	оз. Байкал	оз. Миассово (Юхини Урад)	Финский залив,			
%								
Mn	$\frac{10.2-13.9}{12.4}$	<u>1.4–17.1</u> 9.9	<u>0.2–2.0</u> 1.0	$\frac{12.6-25}{18.94}$	$\frac{1.2-30}{11}$			
Fe	<u>21.2–21.7</u> 21.4	$\frac{5.3-9.1}{7.5}$	<u>5.3–31.4</u> 15.1	$\frac{2.1-5.1}{3.20}$	$\frac{12-48}{30}$			
Al	$\frac{3.5-4.4}{3.9}$	$\frac{0-4.6}{1.9}$	$\frac{0.6-3.5}{2.3}$	$\frac{0.01-0.24}{0.1}$	$\frac{1-3.6}{2.4}$			
Ti	$\frac{0.4-0.5}{0.4}$	$\frac{0.2-0.3}{0.2}$	$\frac{0.05-0.3}{0.2}$	$\frac{2.5-4.6}{3.55}$	$\frac{0.04-0.2}{0.1}$			
Ba	$\frac{0,8-1,1}{0,9}$	$\frac{0,1-0,7}{0,5}$	$\frac{0,09-0,2}{0,1}$	$\frac{0,9-2,0}{1,4}$	$\frac{0,09-0,5}{0,3}$			
Mn/Fe	$\frac{0.47-0.65}{0.58}$	$\frac{0.9-2.4}{1.3}$	$\frac{0.03-0.2}{0.1}$	$\frac{2.4-10.6}{5.92}$	$\frac{0.04-2.3}{0.32}$			
Mn+Fe Ti	$\frac{72-78}{76}$	$\frac{26-120}{81}$	$\frac{41-101}{77}$	$\frac{4.5-7.8}{6.2}$	$\frac{180-971}{386}$			
	•	1	г/т					
Со	$\frac{612-1290}{987}$	$\frac{44-226}{137}$	$\frac{25-248}{100}$	_	$\frac{37-190}{118}$			
V	$\frac{575-1220}{780}$	$\frac{78-344}{197}$	$\frac{112-400}{253}$	$\frac{50-10563}{210}$	$\frac{63-145}{109}$			
Cr	$\frac{36-45}{39}$	$\frac{102-152}{129}$	$\frac{27-62}{49}$	<70	$\frac{60-126}{70}$			
Ni	$\frac{1120-1380}{1253}$	$\frac{83-257}{163}$	$\frac{53-492}{235}$	$\frac{10-3204}{357}$	$\frac{56-210}{114}$			
Cu	$\frac{102-467}{235}$	$\frac{30-128}{77}$	$\frac{36-39}{37}$	$\frac{26-36}{31}$	$\frac{12-37}{24}$			
Мо	$\frac{136-226}{170}$	$\frac{24-73}{37}$	$\frac{2-39}{19}$	$\frac{11-61}{44}$				
Zn	$\frac{280-415}{366}$	$\frac{59-125}{86}$	$\frac{116-355}{201}$	$\frac{30-61}{44}$	$\frac{160-650}{282}$			
Pb	$\frac{19-26}{21}$	$\frac{13-39}{24}$	$\frac{18-30}{22}$	<10	$\frac{20-85}{47}$			
Sr	$\frac{260-490}{353}$	$\frac{900-1500}{1150}$	$\frac{106-334}{257}$	$\frac{112-350}{199}$	$\frac{430-880}{610}$			
La	$\frac{84-153}{126}$	$\frac{18-37}{29}$	$\frac{39-58}{47}$	<3	$\frac{46-61}{53}$			
Ce	$\frac{441-2038}{1296}$	$\frac{35-57}{49}$	$\frac{58-171}{100}$	<3	$\frac{70-157}{103}$			
Th	$\frac{2.8-3.8}{3.3}$	$\frac{5.5-7.1}{9.4}$	$\frac{2.7-11.3}{8}$	_	$\frac{4.7-7,4}{6}$			
U	$\frac{5.3-5.7}{5.5}$	$\frac{2.1-4.2}{3.5}$	$\frac{8.1-20.8}{15}$	_	$\frac{12-16,7}{14}$			

Химический состав Fe-Mn корок и конкреций пресноводных озер

Примечание. Указаны минимальные и максимальные пределы концентраций и среднее значение (под чертой). Fe-Mn конкреции: о. Ольхон (данные получены рентгенофлуоресцентным методом на спектрометре S8 TIGER (Bruker AXS, Германия) в Центре коллективного пользования ИЗК СО РАН); Алтайский край (данные получены АА); оз. Байкал, по [Батурин и др., 2011]; оз. Большое Миассово, по [Мороз и др., 2013]; Финский залив, по [Батурин, 2009].

высоким содержанием РЗЭ, более типична для гидрогенных образований [Usui, 1997; Mills, Wells, 2001]. Высокие концентрации Ва, отмеченные в исследуемых озерных конкрециях, могут быть связаны с зонами высокой биологической продуктивности или с гидротермальным генезисом [Варенцов, 1989; Hein, 2000]. Среднее отношение La/Th в осадочных породах, образованных за счет зрелой континентальной коры, считается равным 2.8 [Тейлор, МакЛеннан, 1988], что обусловлено одинаковым поведением этих элементов при седиментации. Для конкреций оз. Порожнее отношение La/Th типично для зрелой континентальной коры, в отличие от образований о. Ольхон, где оно достигает высоких значений. Увели-



Рис. 11. Усредненные содержания элементов ЖМК, нормированные к значениям вмещающих донных отложений в изучаемых объектах, в оз. Байкал и Финском заливе.

I — о. Ольхон; *2* — Алтайский край; *3* — Финский залив, по [Батурин, 2009]; *4* — оз. Байкал, по [Батурин и др., 2009].

чение этого отношения в современных донных отложениях могут быть связаны с вариациями источников сноса (продуктов размыва) [Маслов и др., 2014]. Содержания Th для всех исследованных конкреционных образований невелики и в целом близки концентрациям этого компонента в континентальной коре [Тейлор, МакЛеннан, 1988], в отличие от концентраций редкоземельных элементов (La, Ce), резко увеличивающихся в образцах о. Ольхон. Установлено [Батурин и др., 2009], что в конкрециях концентрации Th чаще всего связаны с литогенной составляющей, а высокие содержания LREE коррелируют с железистой фазой ЖМК [Михайлик, 2014]. Около 90% всех РЗЭ содержится в железистой и алюмосиликатной фазах, а наличие отрицательной Се аномалии может быть связано с высокой скоростью роста ЖМК [Михайлик, 2014], т.е. для оксигидроксидных фаз концентрации РЗЭ напрямую связаны с Fe. Формирование Fe фаз, источником которых могут выступать кислые обогащенные Fe²⁺ поровые воды (гидротермы?), происходит при участии железоокисляющих бактерий [Salama et al., 2013] или гетеротрофных Fe-Mn окисляющих бактерий [Гранина, 2011].

Все конкреции имеют ритмические текстуры, в строении которых можно выделить макро- и микрослои. Во всех слоях изученных конкреций наблюдается присутствие минерализованной микрофлоры. Слои сложены либо кристаллическими минеральными фазами Mn при тонкодисперсных образованиях Fe (оз. Порожнее), либо кристаллическим гетитом при рентгеноаморфных фазах Mn (о. Ольхон). Макрослои, полностью облекающие конкрецию и разделенные между собой следами процессов деструкции (несогласие, обломки ранее образованных слойков, пустоты, трещины), иногда отличаются



Рис. 12. Положение точек составов железомарганцевых образований на диаграмме lg (Cu/Co)—lg Cu [Аникеева, 2008].

I — о. Ольхон (Байкал), *2* — оз. Порожнее (Алтай), *3* — оз. Байкал, *4* — оз. Бол. Миассово, *5* — Охотское море, *6* — Тихий океан.

[Sun, McDonough, 1989] редкоземельных элементов в железомарганцевых образованиях.

Рис. 13. Распределение нормированных по хондриту

I — Тихий океан, 2 — Охотское море, 3 — оз. Байкал, 4 — Fe–Mn конкреции о. Ольхон, 5 — Fe–Mn конкреция Алтайского края.

слоистые, скорлуповато-слоистые, столбчато-дендритовые. Часто выявляются многочисленные выклинивания микрослоев. В участках дендритового строения чередуются микрослои разной степени кристалличности. Такое контрастное внутреннее строение конкреций отражает неоднократно повторяющийся процесс роста и растворения рудного вещества. Возможно, подобное строение ЖМК в озерных отложениях связано с сезонным характером распределения кислорода в воде. Известно, что процесс формирования ЖМК – это реакции окисления, восстановления и микробиологическая переработка органического вещества [Вернадский, 1980; Школьник и др., 2012; и др.]. В период стагнации вод (при ледовом покрытии) за счет окисления значительных количеств захороненного органического вещества в придонном слое создаются восстановительные условия и ЖМК начинают растворяться, в первую очередь марганцевые фазы. В период насыщения воды кислородом, наоборот, происходит отложение вещества и рост новых порций слоев, в состав которых входят и Fe и Mn, так как количество железа в воде изначально намного больше марганца. Далее в процессе формирования конкреций и диагенезе предварительно образованных смешанных оксигидроксидов происходит обособление марганцевых минералов от железистых минеральных фаз и наоборот. Например, в оз. Порожнее отчетливо прослеживается миграция Mn из более глубоких слоев осадка к границе сред донный осадок-вода, а также более позднее заполнение пустот и трещин ЖМК кристаллами оксидов Мп. На примере ЖМК о. Ольхон мы наблюдаем процесс вытеснения марганца к краевым частям в ходе перекристаллизации гетита. В ходе накопления рудного вещества конкреции новые слои формируются в неконсолидированных осадках, за счет чего происходит захват зерен терригенных минералов на протяжении всего процесса осаждения вещества.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате изучения химического, минерального состава и морфологии ЖМК показано, что пресноводные конкреции характеризуются наличием макро- и микрослоев. Слои сложены либо тонкодисперсными образованиями Fe и кристаллическими минеральными фазами Mn, среди которых диагностированы: бузерит-I, бузерит-II, асболан, тодорокит, бернессит (оз. Порожнее), либо кристаллическим гетитом при рентгеноаморфных фазах Mn с присутствием небольшого количества бернессита (о. Ольхон). Показана неоднородность химического состава конкреций. Особенно разительно отличие в соотношении железа и марганца: высокие Mn/Fe отношения (Кулундинская равнина) и сравнительно низкие (о. Ольхон). Высокие концентрации РЗЭ, в том числе La и Ce, связаны с преобладанием железистой фазы в конкрециях о. Ольхон.

В процессе формирования ЖМК и диагенезе внутри конкреций происходит обособление минеральных фаз марганца и железа. Присутствие минерализованной микрофлоры во всех слоях изученных конкреций указывает на определяющее значение микробиологического окисления марганца и железа при их формировании.

Отмеченные различия в минеральном и химическом составе изученных ЖМК связаны как с относительно высокими скоростями роста конкреции оз. Порожнее, что отразилось на низких концентрациях РЗЭ и величине Се аномалии, так и с предполагаемыми источниками вещества за счет гидротермальной поставки.

Выявленные высокие концентрации Mn в водах двух родников на берегу оз. Порожнее, высокие концентрации Ba и низкие Cu в составе ЖМК, геохимические и минеральные характеристики ЖМК сасинской свиты о. Ольхон указывают на их низкотемпературный гидротермальный генезис, при различной доле участия гидрогенного фактора для ЖМК о. Ольхон.

Работа выполнена в рамках гранта РНФ № 16-17-10076.

ЛИТЕРАТУРА

Авдонин В.В., Сергеева Н.Е. Текстуры и структуры оксидных руд океана как отражение условий их образования // Роль минералогии в познании процессов рудообразования. Материалы Годичной сессии МО РМО, посвященной 110-летию со дня рождения академика А.Г. Бетехтина (1897–2007). М., ИГЕМ РАН, 2007, с. 15—20.

Авдонин В.В., Еремин Н.И., Мельников М.Е., Сергеева Н.Е. Мезозойско-кайнозойский железомарганцевый рудогенез Мирового океана // ДАН, 2013, т. 451, № 6, с. 660—662.

Авдонин В.В., Кругляков В.В., Лыгина Т.И., Мельников М.Е., Сергеева Н.Е. Оксидные железомарганцевые руды океана: генетическая интерпретация текстур и структур. М., ГЕОС, 2014, 163 с.

Аникеева Л.И., Казакова В.Е., Гавриленко Г.М., Рашидов В.А. Железомарганцевые корковые образования Западно-Тихоокеанской переходной зоны // Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле, 2008, №1, вып. 11, с. 10—31.

Батурин Г.Н. Геохимия железомарганцевых конкреций Финского залива, Балтийское море // Литология и полезные ископаемые, 2009, № 5, с. 451—467. Батурин Г.Н., Юшина И.Г., Золотых Е.О. Вариации элементного состава железомарганцевых образований озера Байкал // Океанология, 2009, т. 49, № 4, с. 549—558.

Батурин Г.Н., Пересыпкин В.И., Жегало Е.А. Формы железомарганцевой минерализации на дне озера Байкал // Океанология, 2011, № 3, с. 494—504.

Батурин Г.Н., Дубинчук В.Т., Рашидов В.А. Железомарганцевые корки Охотского моря // Океанология, 2012, т. 52, № 1, с. 95—108.

Бетехтин А.Г. О генетических типах марганцевых месторождений// Изв. АН СССР, Сер. геол., 1944, № 1, с. 3—42.

Бухаров А.А., Мурашко Д.Н., Фиалков В.А. Железомарганцевые конкреции на подводном склоне Ушканьих островов (оз. Байкал) // Геология рудных месторождений, 1992, № 4, с. 80—91.

Варенцов И.М., Дриц В.А., Горшков А.И., Андреев Ю.К. Процессы формирования Mn-Fe корок в Атлантике: минералогия, геохимия главных и рассеянных элементов, подводная гора Крылова // Генезис осадков и фундаментальные проблемы литологии. М., Наука, 1990, с. 58—78.

Вернадский В.И. Проблемы биогеохимии. М., Наука, 1980, 350 с.

Гранина Л.З., Мац В.Д., Федорин М. Железомарганцевые образования в регионе озера Байкал // Геология и геофизика, 2010, т. 51 (6), с. 835—848.

Гранина Л.З., Захарова Ю.Р., Парфенова В.В. Биогенное накопление железа и марганца в донных осадках Байкала // Геохимия, 2011, № 11, с. 1225—1232.

Дубинин А.В. Геохимия редкоземельных элементов в океане. М., Наука, 2006, 360 с.

Дубинин А.В., Успенская Т.Ю., Гавриленко Г.М., Рашидов В.А. Геохимия и проблемы генезиса железомарганцевых образований островных дуг западной части Тихого океана // Геохимия, 2008, № 12, с. 1280—1303.

Кассандров Э.Г., Кассандрова Е.В. Закономерности размещения и образования марганценосных гидротермальных и гипергенных систем в Алтае-Саянской складчатой области // Металлогения древних и современных океанов. Миасс, ИМин УрО РАН, 2007, т. I, с. 68—72.

Конева А.А. Геохимия и минералогия обогащенных хромом, ванадием и марганцем метаосадочных пород Приольхонья: Автореф. дис. ... к.г.-м. н., Иркутск, 1994, 25 с.

Мартынова М.В. Формы нахождения марганца, их содержание и трансформация в пресноводных отложениях (аналитический обзор) // Экологическая химия, 2012, т. 21, № 1, с. 38–52.

Маслов А.В., Шевченко В.П., Подковыров В.Н., Ронкин Ю.Л., Лепихина О.П., Новигатский А.Н., Филиппов А.С., Шевченко Н.В. Особенности распределения элементов-примесей и редкоземельных элементов в современных донных осадках нижнего течения р. Северной Двины и Белого моря // Литология и полезные ископаемые, 2014, № 6, с. 463—492.

Михайлик П.Е., Ханчук А.И., Михайлик Е.В., Зарубина Н.В., Блохин М.Г. Новые данные о распределении редкоземельных элементов и иттрия в гидротермально-осадочных Fe-Mn-корках Японского моря по результатам фазового анализа // ДАН, 2014, т. 454, № 3, с. 322—327.

Мороз Т.Н., Пальчик Н.А., Дарьин А.В., Григорьева Т.Н. Ренгенофлуоресцентный анализ с использованием синхротронного излучения марганцевых минералов из морских и озерных донных отложений // Изв. РАН, Серия физическая, 2013, т. 77, № 2, с. 216—219.

Морозов А.А. О механизме фиксации железа и марганца на поверхности железомарганцевых конкреций // Докл. АН СССР, 1985, т. 282, № 3, с. 688–692.

Новиков Г.В., Свальнов В.Н., Богданова О.Ю., Сивцов А.В. Ионообменные свойства минералов марганца и железа океанских микроконкреций // Литология и полезные ископаемые, 2010, № 5, с. 461–476.

Ожогина Е.Г., Дубинчук В.Т., Кузьмин В.И., Рогожин А.А. Особенности методики изучения минерального состава железомарганцевых конкреций океана // Вестник КРАУНЦ. Серия науки о земле, 2004, № 3, с. 86—90.

Пальчик Н.А., Григорьева Т.Н., Мороз Т.Н. Природные и синтезированные Мп-минералы // Журнал неорганической химии, 2012, т. 58, № 2, с. 1—6.

Семенович Н.И. Донные отложения Онежского озера. Л., Наука, 1973, 102 с.

Страхов Н.М. Избранные труды. Осадкообразование в современных водоемах. М., Наука, 1993, 396 с.

Тейлор С.Р., МакЛеннан С.М. Континентальная кора: ее состав и эволюция. М., Мир, 1988, 384 с.

Школьник С.И., Летникова Е.Ф. Геохимия марганцевых руд южного складчатого обрамления Сибирской платформы // Геохимия, 2015, № 6, с. 551—560.

Школьник Э.Л., Жегалло Е.А., Батурин Г.Н., Богатырев Б.А., Габер М., Герасименко Л.М., Головин Д.И., Еганов Э.А., Елень С., Лейминь Иен, Коваленкер В.А., Кругляков В.В., Кулешов В.Н., Мачабели Г.А., Мельников М.Е., Новиков В.М., Орлеанский В.К., Пахневич А.В., Слу-

кин А.Д., Хамхадзе Н.И., Шарков А.А., Юбко В.М. Исследование марганцевой и железомарганцевой минерализации в разных природных обстановках методами сканирующей электронной микроскопии. М., Эслан, 2012, 472 с.

Школьник С.И., Летников Ф.А., Страховенко В.Д., Летникова А.Ф. Роль биогеннного и вулканогенного факторов в формировании железомарганцевых конкреций о. Ольхон (оз. Байкал) // ДАН, 2016, т. 471, № 3, с. 344—349.

Щербов Б.Л. Страховенко В.Д. Конкреции в осадках искусственного пруда в Алтайском крае // Литология и полезные ископаемые, 2006, №1, с. 1—10.

Экогеохимия Западной Сибири / Ред. Г.В. Поляков. Новосибирск, НИЦ ОИГГМ СО РАН, 1996, 248 с.

Amirzhanov A.A., Pampoura V.D., Piskunova L.F. Rare elements in the Lake Baikal ferromanganese nodules // IPPCCE Newsletter, 1993, № 7, p. 25–28.

Bonatti E., Kreamer T., Rydell H. Classification and genesis of submarine iron manganese deposits // Ferromanganese deposits on the ocean floor. Washington, Nat Sci. Found, 1972, p. 149—165.

Hein J.R., Stamatakis M.G., Dowling J.S. Trace metal-rich Quaternary hydrothermal manganese oxide and barite deposit, Milos Island, Greece. Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy. Sect. B. // Applied Earth Science, 2000, v. 109, p. 667—676.

Mills R.A., Wells D.V. Genesis of ferromanganese crusts from the TAG hydrothermal field // Chem. Geol., 2001, v. 176, p. 283–293.

Moore W.S. Iron-manganese banding in Oneida ferromanganese nodules // Nature, 1981, v. 292, p. 233.

Salama W., El Aref M.M., Gaupp R. Mineral evolution and processes of ferruginous microbialite accretion—an example from the Middle Eocene stromatolitic and ooidal ironstones of the Bahariya Depression, Western Desert, Egypt // Geobiology, 2013, v. 11, p. 15—28.

Sun S., McDonough W.F. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes / Eds. A.D. Saunders, M.J. Norry. Magmatism in ocean basins // Geol. Soc. London Spec. Publ., 1989, v. 42, p. 313—345.

Usui A., Someya M. Manganese mineralization: geochemistry and mineralogy of terrestrial and marine deposits // Geol. Soc. Spec. Publ., 1997, № 119, p. 177–198.

Рекомендована к печати 12 мая 2017 г. В.Н. Шараповым Поступила в редакцию 25 ноября 2016 г., после доработки — 24 апреля 2017 г.