УДК 551.352 DOI: 10.31431/1816-5524-2020-4-48-64-84

АНОМАЛИИ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В МАРГАНЦЕВЫХ МИКРОКОНКРЕЦИЯХ ИЗ ЭТМОДИСКУСОВЫХ ИЛОВ БРАЗИЛЬСКОЙ КОТЛОВИНЫ АТЛАНТИЧЕСКОГО ОКЕАНА

© 2020 А.В. Дубинин, М.Н. Римская-Корсакова, Т.П. Демидова

Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, Москва, Россия, 117997; e-mail: dubinin@ocean.ru

Рассмотрен состав марганцевых микроконкреций из миопелагических глин и этмодискусовых илов центральной части Бразильской котловины (станция 1537, НИС «Академик Сергей Вавилов»). Микроконкреции были извлечены из фракции осадков размером >50 мкм горизонтов 300–305, 405–410 и 442–452 см. Состав микроконкреций был определён в отдельных размерных фракциях 50–100, 100–250 и 250–500 мкм после растворения в 0.5N $NH_2OH{\times}HCl$ + 25% CH_3COOH. Содержания Co, Ni, Cu, Ce, Pb, W, Th, Bi в микроконкрециях миопелагических глин оказались выше, чем в микроконкрециях из этмодискусовых илов. В последних выявлены положительные аномалии Li, As, Mo, Cd, Tl и U. Состав редкоземельных элементов (РЗЭ) микроконкреций миопелагических глин сходен с составом гидрогенных корок с максимумом в области средних РЗЭ и положительной аномалией церия. Микроконкреции этмодискусовых илов имеют положительную аномалию Ce 2.8–3.8 и дефицит легких лантаноидов относительно PAAS подобно составу растворенных РЗЭ иловых и придонных вод океана. Аномальное накопление редоксчувствительных элементов в микроконкрециях (As, Mo, V и Cd) свидетельствует об анаэробной стадии в постседиментационный период в этмодискусовых илах, вызванной высокой биопродуктивностью вод. Формирование микроконкреций началось в период смены восстановительных условий на окислительные. Накопленные в осадках и поровой воде в анаэробную стадию малоподвижные As, Mo, V и Cd в окислительную стадию были сорбированы на оксигидроксидах Mn.

Ключевые слова: этмодискусовые илы, марганцевые микроконкреции, редкие элементы, Бразильская котловина.

ВВЕДЕНИЕ

Рудные отложения оксигидроксидов Fe и Mn в океанах и морях представлены корками, железомарганцевыми конкрециями (ЖМК) и микроконкрециями (МК). Они накапливают заметные количества редких и редкоземельных элементов и по этой причине привлекают внимание исследователей как потенциальный источник редких металлов. Обогащение редкими элементами оксигидроксидов Fe и Mn происходит в результате их сорбции из морской воды. При этом наследуется элементный и изотопный состав морских и поровых вод прошлого.

Марганцевые МК повсеместно распространены в осадках пелагических областей (Свальнов и др., 1991а, 1991б; Dekov et al., 2003; Pattan, 1993; Stoffers et al., 1984, 1985; Winter et al., 1997). Они формируются в пелагических осадках из диспергированных оксигидроксидов Mn и Fe в процессе диагенеза и отражают как источники вещества (гидрогенная или гидротермальная взвесь), так и окислительно-восстановительные условия (вариации Mn/Fe отношения). МК имеют сходный минеральный состав с ЖМК и корками. Размер МК не превышает 1000 мкм. Они неравномерно распределены в осадке. Их количество возрастает с уменьшением скорости седиментации (Свальнов и др., 1991а). Сравнение состава микро- и макроконкреций в пределах отдельных полигонов и станций показало, что МК отличаются по химическому составу от ЖМК. Микроконкреции имеют обычно более высокую величину Mn/Fe, отличаются низкими содержаниями трехвалентных РЗЭ, но имеют выше, чем у конкреций величину положительной аномалии церия (Дубинин, Свальнов, 2000а, 2000б; Addy, 1979). Состав МК

меняется в зависимости от их размера, причины его изменений зависят от вклада гидрогенного и диагенетического вещества (Дубинин, Свальнов, 2000а, 2000б; 2003, Дубинин и др., 2008а).

Гигантская диатомея Ethmodiscus rex, размер до 2000-3000 мкм, относится к тропическим видам диатомовых водорослей, в настоящее время обитает в олиготрофных областях в количестве 1–5 особей/м^3. Остатки панцирей диатомовых водорослей устойчивы к растворению и образуют донные отложения, которые получили название этмодискусовые илы. Этмодискусовые илы обнаружены в тропической зоне Тихого, Атлантического и Индийского океанов (Kemp et al., 2006; Mikkelsen, 1977; Xiong et al., 2012). Отложение илов происходило в эпохи похолодания с раннего плиоцена до позднечетвертичного времени (Gingele, Schmieder, 2001; Mikkelsen, 1977). Преобладание створок одного вида диатомеи связывали с тремя возможными механизмами образования океанских осадков. Первый механизм заключался в накоплении створок Ethmodiscus rex за счет процессов растворения створок диатомей других видов (Mikkelsen, 1977). Авторы работы (Gardner, Burcle, 1975) предполагали, что накопление створок диатомей в осадках стало следствием массового цветения диатомовых водорослей в гляциальные периоды. Переотложение створок Ethmodiscus rex рассматривали в качестве формирования диатомовых илов В.Н. Свальнов (1974) и N. Mikkelsen (1977). Скорость осадконакопления диатомовых илов почти в 10 раз (>9 см/тыс лет) выше подстилающих и перекрывающих осадков (Rackerbrandt et al., 2011). В Атлантическом океане находки этмодискусовых илов приурочены в основном к экваториальной области (Abrantes, 2001; Gardner, Burkle, 1975; Mikkelsen, 1977) и к склонам САХ в южной части Бразильской и Ангольской котловин между 24° и 34° южной широты (Gingele, Schmider, 2001; Rackebrand et al., 2011; Romero, Schmider, 2006).

Нами обнаружены этмодискусовые илы в центральной части Бразильской котловины на 19° ю. ш. в рейсе НИС «Академик Сергей Вавилов» в 2004 г. (Свальнов и др., 2007) (рис. 1). В толще илов найдены МК, что, вероятно, обусловило аномально высокое накопление марганца, молибдена, мышьяка, кадмия, таллия и других редких элементов. Данная работа посвящена исследованию геохимических аномалий редких элементов в МК из этмодискусовых илов. Для сравнения изучен состав МК из перекрывающих этмодискусовые илы миопелагических красных глин.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

На станции 1537 (19°05.5' ю.ш., 24°02.9' з.д., глубина 5000 м) разрез осадков вскрыт на глубину 470 см гравитационной трубкой. Осадки представлены окисленными миопелагическими глинами (гор. 0–305 см), которые сменяются по резкой несогласной границе тонкослоистой пачкой этмодискусовых (диатомовых) илов (гор. 305–470 см) (рис. 2). Коричневая миопелагическая глина в основном сложена глинистыми минералами (91–97%). Примесь составляют терригенные обломочные минералы песчано-алевритового размера (1–5%), диатомеи (до 2%), МК (<1%), единичные спикулы, радиолярии, кокколиты, фрагменты костей. На горизонте 240–250 см пелагические глины содержат примесь этмодискусовых илов в виде обрамления линз глинистого ила, иногда осветленного (рис. 2*а*). В нижней части пелагических глин на гор. 300–305 см комочки глинистых илов окружены этмодискусовым илом, который на гор. 305–308 уже преобладает (рис. 2*б*). Ниже гор. 308 см находятся тонкослоистые этмодискусовые илы, которые имеют характерную для них творожистую консистенцию. В разрезе наблюдается чередование слойков толщиной 3–10 мм, цвет которых изменяется от зеленовато-серого до темно-серого и коричневато-серого (рис. 2*в*). Ниже гор. 425 см в осадках появляются темные пятна за счет перераспределения оксигидроксидов марганца (рис. 2*г*). Основным компонентом диатомовых илов являются обломки гигантской диатомеи Ethmodiscus rex. На долю глинистых минералов приходится 10–60%, обычно встречаются марганцевые МК (1–15%), песчано-алевритовые терригенные обломочные минералы (до 20%), радиолярии (1–4%), единичные спикулы.

Марганцевые МК выделены из фракции >50 мкм 5 горизонтов осадков, два из которых представляют миопелагические глины: 130–140, 200–210 см, два горизонта являются этмодискусовыми илами — 405–410, 442–452 см. Пятый горизонт 300–305 см сложен глиной с примесью биогенного опала створок диатомей и представляет собой верхнюю границу этмодискусовых илов. В черных прослоях горизонтов 405–410, 442–452 см обнаружено максимальное накопление марганцевых МК (рис. 2*г*).

Микроконкреции в размерной фракции >50 мкм на гор. 130–140 и 200–210 см — черные матовые, редко гладкие блестящие, угловатые, округло-угловатые, гроздевидные. На гор. 300–305 см микроконкреции в основном представлены темно-серыми с буроватым оттенком матовыми рыхловатыми образованиями (по этмодискусам) (рис. 3*а*) или мелкими сфероидальными буровато-черными и черными (рис. 3*б*). В этмодискусовых илах гор. 405–410 и 442–452 см микроконкреции черные матовые шероховатые, реже гладкие блестящие, часто

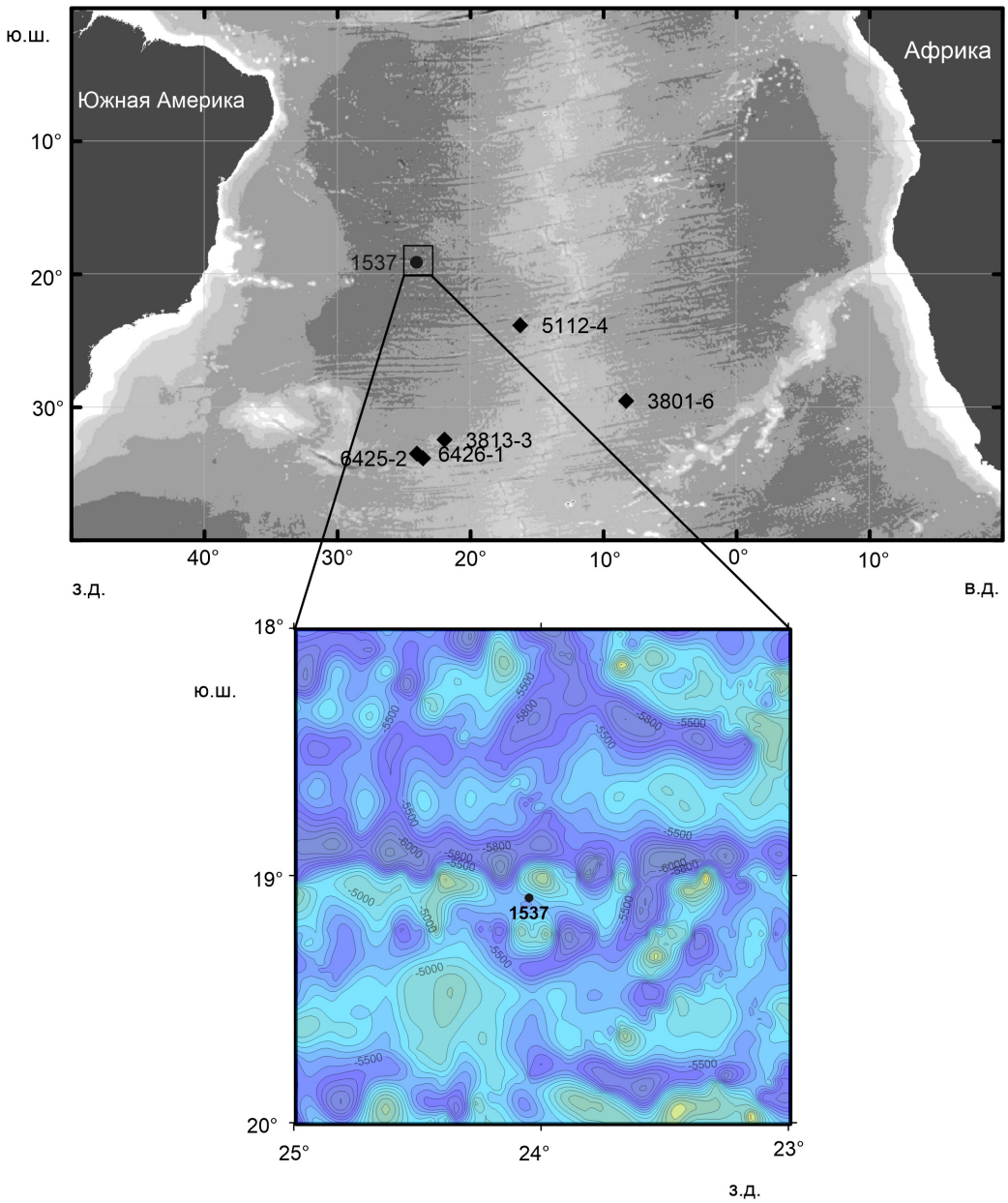


Рис. 1. Батиметрическая карта расположения станции 1537. Изобаты показаны в метрах. Приведены станции в южной части тропической зоны Атлантического океана, содержащие в осадках этмодискусовые илы по данным (Romero, Schmieder, 2006).

Fig. 1. Bathymetric map of the station 1537 location. Isobaths are shown in meters. The stations in the southern part of the tropical Atlantic Ocean containing Ethmodiscus oozes in sediments according (Romero, Schmieder, 2006) are also shown.

скрепляют пакеты из створок этмодискусов (рис. 4). Оксигидроксиды марганца иногда частично или полностью покрывают остатки створок этмодискусов или заполняют между ними пустоты (рис. 5).

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для определения химического состава высушенные осадки массой около 50 мг растворяли смесью концентрированных кислот HNO_3 + $HClO_4$+ HF в закрытых бюксах Savillex при 95°C в течение 12 часов, а затем, сняв крышки, пробу упаривают до влажных солей при температуре 160–170°C. После повторного добавления смеси HNO_3 + $HClO_4$ снова проводят упаривание. Остаток растворяют в 10 мл 26% HNO_3, массу пробы доводят водой Milli-Q с удельной электропроводностью 18.2 мОм до примерно 50 г. В раствор добавляют два внутренних стандарта — In и Re. Содержания микроэлементов определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на приборе Agilent 7500a. Для калибровки в качестве внешних стандартов

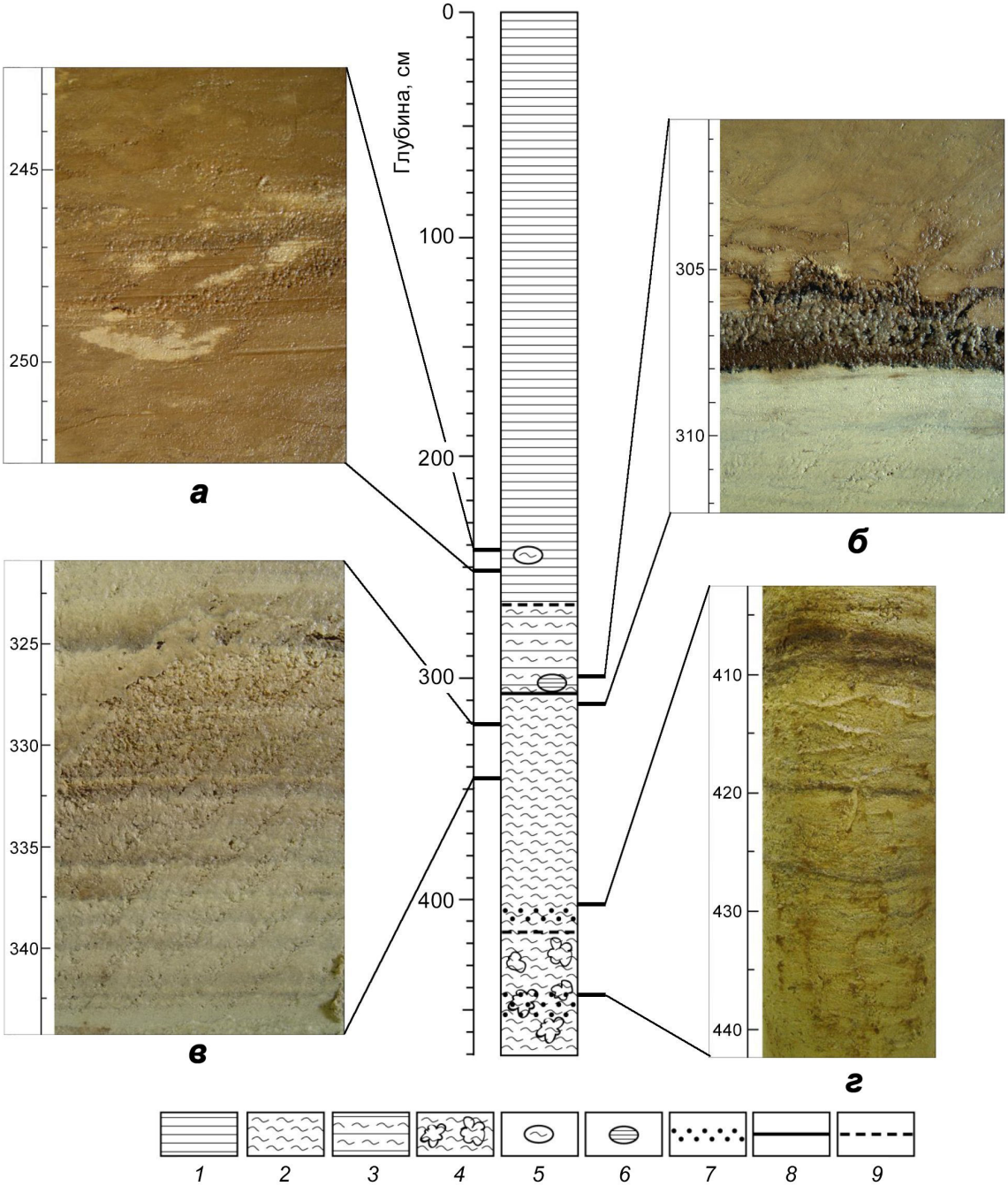
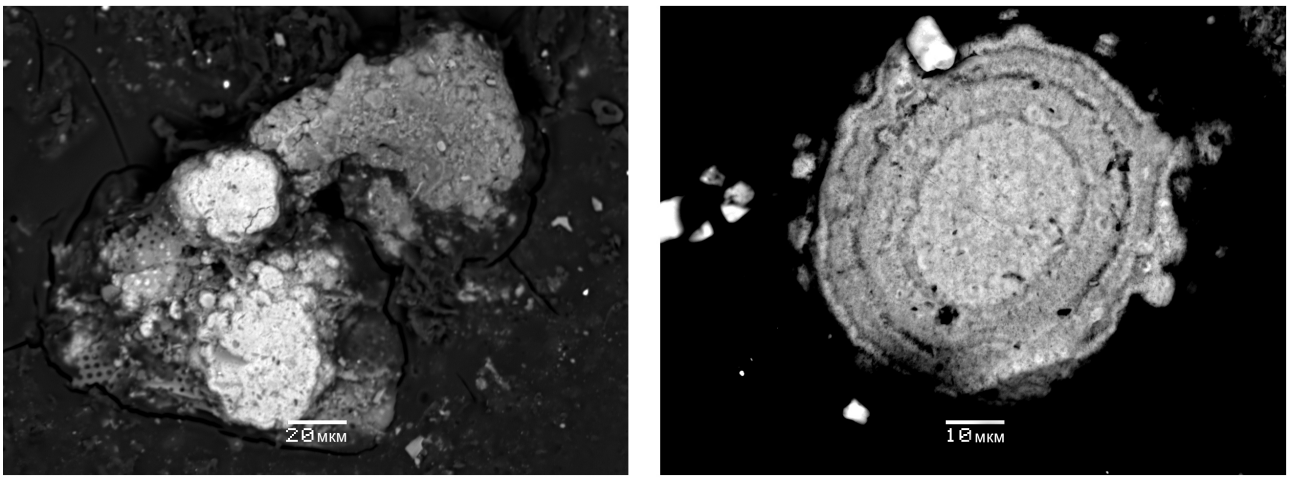


Рис. 2. Литологический состав осадков станции 1537 с фотографиями отдельных частей керна: *1* — миопелагические глины; *2* — миопелагические глины с примесью этмодискусов; *3* — этмодискусовые илы; *4* — этмодискусовые илы с пятнистой текстурой; *5* — линзы этмодискусовых илов в глинистом иле; *6* — линзы глинистых илов в этмодискусовом иле; *7* — слои этмодискусовых илов с максимальным содержанием марганцевых МК; *8* — резкие границы между слоями; *9* — постепенные границы между слоями. Фото: *а* — осветленная миопелагическая глина, окруженная этмодискусовыми створками, гор. 245—250 см; *б* — несогласная граница между миопелагическими глинами и этмодискусовыми илами, гор. 305—308 см; *в* — слоистость этмодискусовых илов на гор. 325—340 см; *г* — горизонтальная слоистость обогащенных МК осадков на гор 405—425 см и пятнистая текстура осадков ниже гор. 425 см.

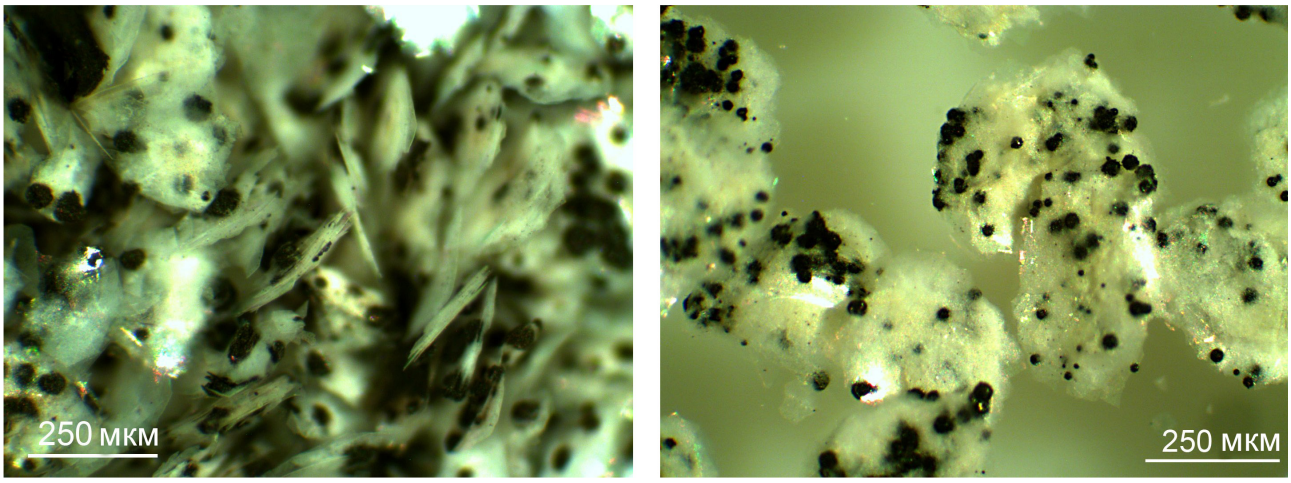
Fig. 2. Lithological composition of sediments at station 1537 with photographs of individual parts of the core: *1* — miopelagic clays, *2* — miopelagic clays with an admixture of Ethmodiscus frustules, *3* — Ethmodiscus oozes, *4* — Ethmodiscus oozes with a spotty texture, *5* — lenses of Ethmodiscus oozes in clayey mud, *6* — clayey mud lenses in Ethmodiscus ooze, *7* — layers of Ethmodiscus oozes with a maximum content of manganese micronodules, *8* — sharp boundaries between layers, *9* — gradual boundaries between layers. Photo: *a* — clarified miopelagic clay, surrounded by Ethmodiscus frustules, depth of 245-250 cm; *б* — discordant border between miopelagic clays and Ethmodiscus oozes, depth of 305-308 cm; *в* — layered Ethmodiscus oozes on the depth of 325—340 cm; *г* — layered sediments enriched with micronodules on the depth of 405—425 cm and the patchy texture of sediments below the depth of 425 cm.



а *б*

Рис. 3. Микрофотографии SEM (Scanning Electron Microscope) марганцевых МК гор. 300—305 см, фракция 100—250 мкм: *а* — микроконкреция по створкам этмодискусов; *б* — микроконкреция без примеси створок этмодискусов.

Fig. 3. SEM (Scanning Electron Microscope) microphotographs of manganese micronodules from the depth of 300 to 305 cm, size fraction 100—250 μm: *a* — micronodule with the frustules of Ethmodiscus, *б* — micronodule without admixture of valves of Ethmodiscus.

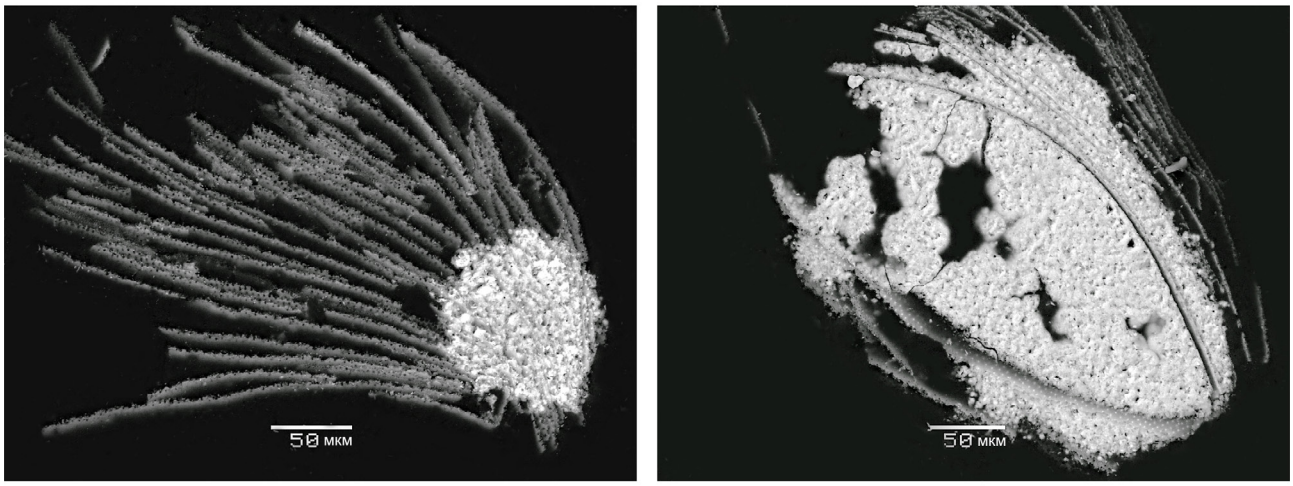


а *б*

Рис. 4. Микрофотографии в отраженном свете пакетов из обломков этмодискусов, скрепленных марганцевыми микроконкрециями фракции 250—500 мкм из осадков гор. 405—410 см (*а*) гор. 442—452 (*б*).

Fig. 4. Microphotograhs in reflected light of packets from fragments of Ethmodiscus, fastened by manganese micronodules of size fraction 250—500 μm from sediments of the depth of 405—410 cm (*a*) and the depth of 442—452 cm (*б*).

использовались азотнокислые растворы фирм Fluka и Spex. Редкоземельные стандартные растворы для внешней калибровки готовились из особо чистых оксидов растворением в азотной кислоте, как это описано в работе (Дубинин, 1993). Стандартные растворы для тория, молибдена и вольфрама получали растворением в 5% азотной кислоте солей особой чистоты $Th(NO_3)_4$, $(NH_4)_2MoO_4$ и Na_2WO_4. В качестве образцов сравнения использовали стандарты Геологической службы США BCR-1 и AGV-1, а также образцы океанских осадков СДО-2 и СДО-9 и железомарганцевых конкреций СДО-4 и СДО-5 (Berkovitz et al., 1991). Содержания Fe, Mn, Al и Ti в тех же пробах определяли методом атомно-абсорбционной спектрометрии на приборе фирмы Varian — SpectrAA 220. Для калибровки использовали растворы определяемых элементов фирмы Merck. Точность определения варьировала в пределах 3—5 отн. %. Фосфор определяли спектрофотометрически, воспроизводимость анализа составила 3 отн. %. Содержание биогенного карбоната кальция было пересчитано из содержания углерода,



а *б*

Рис. 5. Микрофотографии SEM марганцевых микроконкреций гор. 405—410 см: *а* — микроконкреция скрепляет пакет панцирей этмодискусов; *б* — оксигидроксиды марганца заполняют пустоты между створками этмодискусов.

Fig. 5. SEM microphotographs of manganese micronodules on the depth of 405—410 cm: *a* — micronodule holds a packet of Ethmodiscus frustules, *б* — manganese oxyhydroxides fill the voids between the valves of Ethmodiscus.

полученного после вычитания общего органического углерода (TOC) из содержания общего углерода (TC) по формуле ($CaCO_3$) = (TC-TOC)×8.33.

Марганцевые микроконкреции были извлечены из осадков промыванием дистиллированной водой через сито из полиамида с размером ячеек 50 мкм. Оставшуюся на сетке фракцию высушивали сначала при комнатной температуре, а затем при 50–70°C. Микроконкреции отбирали вручную под бинокуляром, а затем делили на ситах на фракции по размеру: 50–100, 100–250 и 250–500 мкм. В миопелагических глинах доля МК в осадках крайне невелика. На гор. 130–140 и 200–210 см их относительная масса в осадке на сухое вещество составила 0.002–0.003% и лишь в нижнем горизонте глин 300–305 см она достигла 0.158%. Содержание МК в этмодискусовых илах для горизонтов 405–410 и 442–452 см составило 1.74 и 1.36%, соответственно. Для химического анализа были отобраны марганцевые МК трех горизонтов: 300–305, 405–410 и 442–452 см. Чтобы избежать разбавляющего влияния биогенного кремнезема и глинистых минералов на состав МК, которые они включали, оксигидроксидная часть МК была растворена в смеси 0.5N $NH_2OH{\times}HCl$ + 25%CH_3COOH при температуре 23–25°C в течение 4 часов (Chester, Hughes, 1967). Раствор отфильтрован через бумажный фильтр (размер пор <1 мкм), избыточный гидроксиламин разрушен добавлением концентрированной HNO_3, раствор упарен до влажных солей и переведен в раствор 5% HNO_3 для последующего химического анализа. Остаток от фильтрования не анализировали.

Для изучения локальных вариаций макросостава МК были приготовлены полированные аншлифы отдельных фракций, которые изучались методом рентгеновского микроанализа на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-6480LV (Геологический факультет МГУ) и JEOL JSM-5610LV с системой Oxford INCA-450 (ИГЕМ РАН).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Вся толща осадков в разрезе станции 1537 окислена, содержание остаточного TOC меняется от 0.25–0.28% в поверхностном горизонте миопелагических глин до 0.06–0.14% в диатомовых илах (табл. 1, 2). Содержание биогенного карбоната кальция не превышает 1.7%, так как осадки станции находятся ниже глубины карбонатной компенсации в Бразильской котловине (4800 м по данным (Ellis, Moore, 1973) и ~4250 м по данным (Johnson et al., 1977)). Литогенная компонента в осадках представлена в основном глинистым веществом. Распределение алюминия практически гомогенно в толще миопелагических глин, среднее содержание составляет 9.22% при величине относительного стандартного отклонения (RSD) не более 5% (табл. 1, рис. 6). Распределение титана, другого элемента преимущественно литогенного генезиса, также меняется в миопелагических глинах очень мало и равно в среднем 0.51% (RSD<4%). В пределах этмодискусовых илов содержание алюминия и титана значительно уменьшаются. Это, очевидно, связано с разбавляющим влиянием биогенного аморфного кремнезема обломков створок диатомей. Однако отношение Ti/Al остается постоянным в пределах точности определения этих элементов — 0.054±0.003 (RSD<6%). На основании отсутствия

Таблица 1. Содержание элементов в верхней пачке осадков, представленных миопелагическими глинами, станция 1537.

Table 1. Content of elements in the upper part of sediments, presented by miopelagic clays, station 1537.

Элемент	Глубина в осадках, см																		X	STD	RSD
	0–5	5–10	10–20	20–30	30–40	40–50	65–75	90–100	130–140	170–180	200–210	230–240	240–250	250–260	260–270	270–280	290–300	300–305			
C_{org}	0.25	0.28	0.20	0.20	0.14	0.16	0.15	0.10	0.09	0.09	0.09	0.09	0.05	0.10	0.09	0.09	0.09	0.13	0.13	0.06	47%
$CaCO_3$	1.25	1.21	1.66	0.41	0.66	0.09	0.16	0.32	0.09	0.09	0.23	0.23	0.48	0.34	0.23	0.23	0.48	0.34	0.47	0.45	95%
Fe	5.67	5.89	5.54	5.77	6.01	5.79	5.50	5.61	5.74	5.89	5.54	5.83	5.19	5.38	5.65	5.74	5.69	5.51	5.66	0.20	4%
Mn	0.469	0.511	0.499	0.503	0.525	0.501	0.423	0.541	0.435	0.507	0.453	0.461	0.458	0.486	0.514	0.429	0.394	0.413	0.47	0.04	9%
Al	8.33	8.89	9.14	9.69	10.0	9.79	9.42	9.38	9.46	9.30	9.25	9.17	8.34	8.75	9.37	9.74	9.06	8.80	9.22	0.47	5%
Ti	0.47	0.49	0.47	0.50	0.53	0.51	0.50	0.51	0.54	0.53	0.52	0.51	0.47	0.51	0.51	0.52	0.53	0.50	0.51	0.02	4%
P	0.063	0.064	0.062	0.062	0.063	0.061	0.055	0.063	0.056	0.057	0.056	0.053	0.048	0.054	0.058	0.055	0.055	0.054	0.058	0.004	8%
Li	89	95	94	101	106	103	101	96	90	103	100	92	85	94	96	100	99	88	96.4	5.8	6%
Be	3.4	3.6	3.7	4.1	4.1	4.2	3.9	3.6	3.6	4.0	4.1	3.6	3.3	3.6	4.0	3.9	3.9	3.3	3.8	0.3	7%
V	180	187	177	185	189	179	178	175	167	180	178	171	153	166	173	172	176	154	174	9.8	6%
Co	57.8	63.7	58.2	57.8	58.1	58.2	54.4	65.1	52.1	57.2	51.0	55.5	56.7	55.0	52.8	51.7	54.7	58.4	56.6	3.7	7%
Ni	114	123	124	123	118	120	102	113	97.3	115	88.6	95.5	107	124	88.7	70.2	72.0	64.2	103	19.7	19%
Cu	129	128	124	123	124	133	138	128	133	121	119	116	103	115	114	116	108	85	120	12.5	10%
Zn	144	141	143	140	139	140	134	129	130	129	127	128	118	129	143	126	131	119	133	8.1	6%
As	11.8	12.6	11.5	11.2	11.6	11.0	10.7	12.7	10.4	11.3	11.8	9.7	8.8	10.4	12.7	11.5	9.7	8.9	11.0	1.2	11%
Rb	126	132	130	135	138	134	136	131	131	134	138	130	116	125	128	132	126	121	130	5.8	4%
Sr	149	149	145	149	145	141	139	145	136	137	137	133	127	141	142	137	136	128	140	6.6	5%
Y	21.4	22.6	22.9	23.6	24.0	23.2	21.8	24.5	21.9	22.0	21.2	19.7	18.5	20.9	20.7	20.9	20.8	20.1	21.7	1.5	7%
Mo	7.7	11	12	13	14	14	13	21	16	24	21	20	21	21	23	20	14	16	16.7	4.7	28%
Cd	0.18	0.20	0.25	0.23	0.19	0.19	0.16	0.17	0.16	0.15	0.14	0.13	0.13	0.13	0.26	0.12	0.12	0.11	0.169	0.045	26%
Cs	10.0	10.6	10.6	11.0	11.2	11.1	11.3	11.0	11.0	11.1	11.3	10.9	9.7	10.3	10.9	10.9	10.4	10.2	10.7	0.5	4%
Ba	476	547	566	553	530	531	496	526	568	519	553	538	640	631	561	555	454	509	541	46	8%

Таблица 1. Окончание

Table 1. Continued

Элемент	Глубина в осадках, см																		X	STD	RSD
	0–5	5–10	10–20	20–30	30–40	40–50	65–75	90–100	130–140	170–180	200–210	230–240	240–250	250–260	260–270	270–280	290–300	300–305			
La	31.9	33.0	33.2	34.5	35.9	35.4	33.8	36.1	35.4	33.8	33.8	31.8	29.6	30.7	32.2	33.0	31.6	30.8	33.1	1.9	6%
Ce	97.1	103	104	106	110	109	101	115	102	104	98.9	98.7	96.0	100	103	98.6	94.6	101	102	5.2	5%
Pr	7.52	7.69	7.87	8.18	8.39	8.19	7.84	8.54	8.08	8.01	7.80	7.49	6.98	7.47	7.61	7.65	7.39	7.39	7.8	0.4	5%
Nd	30.4	31.6	31.6	32.4	33.8	33.1	32.0	34.1	31.9	31.8	31.5	30.1	28.1	30.0	30.5	30.8	29.3	29.4	31.2	1.6	5%
Sm	6.37	6.78	6.92	7.07	7.28	7.03	6.59	7.27	6.68	6.99	6.53	6.44	6.02	6.29	6.60	6.53	6.13	6.20	6.7	0.4	6%
Eu	1.35	1.51	1.45	1.52	1.58	1.52	1.40	1.62	1.43	1.50	1.46	1.36	1.27	1.36	1.41	1.37	1.34	1.35	1.4	0.1	6%
Gd	5.45	6.08	6.08	6.23	6.12	6.09	5.72	6.34	5.53	5.91	5.64	5.39	5.19	5.42	5.67	5.43	5.29	5.37	5.7	0.4	6%
Tb	0.79	0.82	0.84	0.85	0.86	0.84	0.80	0.85	0.78	0.83	0.77	0.75	0.72	0.76	0.80	0.78	0.74	0.74	0.80	0.04	6%
Dy	4.67	4.77	4.86	4.85	5.11	4.78	4.61	5.17	4.72	4.77	4.57	4.39	4.15	4.54	4.53	4.61	4.44	4.46	4.7	0.2	5%
Ho	0.87	0.92	0.92	0.93	0.95	0.93	0.87	0.97	0.88	0.90	0.88	0.82	0.78	0.87	0.87	0.88	0.84	0.84	0.88	0.05	5%
Er	2.46	2.38	2.59	2.59	2.71	2.62	2.41	2.76	2.50	2.50	2.44	2.33	2.17	2.42	2.50	2.46	2.35	2.32	2.5	0.1	6%
Tm	0.33	0.33	0.34	0.34	0.36	0.34	0.34	0.37	0.33	0.34	0.35	0.31	0.29	0.33	0.32	0.34	0.33	0.33	0.33	0.02	5%
Yb	2.23	2.19	2.30	2.26	2.27	2.25	2.31	2.47	2.20	2.20	2.12	2.13	1.97	2.12	2.22	2.18	2.06	2.16	2.2	0.1	5%
Lu	0.32	0.33	0.34	0.36	0.36	0.36	0.35	0.37	0.34	0.33	0.33	0.31	0.29	0.33	0.34	0.34	0.34	0.32	0.34	0.02	5%
W	3.6	3.5	3.6	3.5	3.4	3.6	3.5	3.7	3.4	3.6	3.2	3.3	3.4	3.4	3.7	3.6	2.9	3.3	3.5	0.2	5%
Tl	1.18	1.36	1.31	1.41	1.45	1.33	1.30	1.36	1.16	1.20	1.24	1.25	1.09	1.13	1.18	1.01	0.95	0.97	1.2	0.1	12%
Pb	30.8	32.0	31.3	31.3	31.9	29.8	29.2	31.3	28.4	30.1	27.1	27.9	26.2	28.0	32.1	27.1	26.9	28.4	29.4	2.0	7%
Th	14.3	14.7	14.5	14.7	15.0	14.8	14.5	15.3	14.3	14.4	14.1	13.3	12.7	13.2	13.6	13.7	13.0	13.1	14.1	0.8	5%
U	1.68	1.68	1.78	1.69	1.73	1.70	1.78	1.83	1.75	1.82	1.83	1.73	1.54	1.74	1.92	1.86	1.81	1.78	1.8	0.1	5%

Примечание. X — среднее содержание в миопелагических глинах станции 1537, STD — стандартное отклонение, RSD — относительное стандартное отклонение. Содержание C_{org} — P приведено в %, остальных элементов — в мкг/г.

Note. X is the average content in miopelagic clays at station 1537, STD is the standard deviation, RSD is the relative standard deviation. The content of C_{org} — P is given in %, other elements — in μg/g

Таблица 2. Содержание элементов в нижней пачке осадков, представленных этмодискусовыми илами, станция 1537.

Table 2. Element content in the lower part of sediments, represented by Ethmodiscus oozes, station 1537.

Элемент	Глубина в осадках, см																		
	305–308	308–315	315–320	320–325	325–330	330–338	338–345	345–350	350–360	360–370	370–380	390–400	400–405	405–410	410–425	430–440	442–452	452–457	459–470
C_{org}	0.08	0.08	0.08	0.07	0.07	0.07	0.06	0.06	0.06	0.08	0.07	0.08	0.08	0.08	0.09	0.10	0.09	0.12	0.14
$CaCO_3$	0.09	0.09	0.09	0.07	0.07	0.07	0.05	0.05	0.05	0.07	0.05	0.05	0.05	0.05	0.48	0.23	0.48	0.41	0.55
Fe	2.10	3.94	2.89	2.52	2.71	2.53	1.87	1.51	1.64	2.14	1.99	2.11	1.97	1.86	2.27	2.21	2.47	2.82	2.54
Mn	1.247	0.258	0.195	0.319	0.403	0.370	0.440	0.422	0.572	0.748	0.781	0.952	0.877	2.577	1.779	0.496	2.053	1.584	0.751
Al	2.90	6.24	3.46	3.06	3.32	3.34	2.49	2.06	2.01	2.88	2.91	3.23	3.05	3.02	3.80	3.66	4.09	4.84	4.37
Ti	0.14	0.35	0.17	0.15	0.18	0.19	0.13	0.09	0.09	0.16	0.15	0.16	0.15	0.15	0.20	0.20	0.24	0.28	0.24
P	0.018	0.030	0.023	0.040	0.032	0.024	0.016	0.012	0.013	0.018	0.016	0.020	0.017	0.021	0.023	0.020	0.024	0.029	0.024
Li	52	69	40	40	40	42	31	26	26	35	36	42	38	49	50	54	85	66	61
Be	1.2	2.6	1.6	1.3	1.5	1.6	1.1	1.0	0.9	1.3	1.2	1.5	1.4	1.4	1.7	1.8	2.0	2.4	2.1
V	68	117	67	62	67	74	52	45	46	67	64	79	74	91	97	75	99	122	104
Co	83.3	48.9	50.1	47.7	48.7	38.4	28.7	23.1	29.5	36.1	35.8	38.1	32.1	49.4	39.8	26.2	52.1	45.6	85.8
Ni	343	63.2	39.6	39.0	35.6	29.7	23.1	19.7	19.7	32.4	35.9	62.2	43.7	100	48.9	43.2	196	71.8	95.8
Cu	172	72	58	58	56	59	54	47	55	66	61	54	41	67	47	42	99	110	89
Zn	85.2	98.1	60.8	60.1	61.1	63.0	55.1	48.8	46.9	55.5	52.9	53.3	51.7	64.1	62.6	55.1	80.1	81.6	73.1
As	3.6	3.6	3.0	2.8	2.8	2.2	1.0	1.0	1.6	2.3	2.2	4.4	4.2	9.0	6.9	0.9	2.8	3.4	2.1
Rb	42.1	94.5	53.3	46.6	50.6	52.3	38.9	31.8	31.2	45.8	44.3	51.7	48.8	47.0	61.2	58.8	67.8	78.8	67.7
Sr	70.3	103	65.9	73.2	73.5	73.0	63.0	61.2	64.2	78.3	74.3	82.4	73.7	89.8	94.8	70.9	90.2	98.2	81.6
Y	6.60	15.4	8.84	18.6	14.6	10.2	6.46	4.92	4.76	7.56	6.61	7.86	7.42	7.67	9.31	8.35	10.1	12.0	9.97
Mo	37	10	7.8	13	16	17	20	23	36	53	50	75	66	157	107	22	69	53	26
Cd	0.19	0.12	0.08	0.13	0.10	0.10	0.12	0.13	0.17	0.26	0.26	0.48	0.49	1.02	0.66	0.11	0.47	0.39	0.14
Cs	3.51	7.87	4.46	3.96	4.18	4.33	3.17	2.50	2.46	3.69	3.45	4.11	3.87	3.60	4.74	4.67	5.23	6.12	5.38
Ba	335	577	379	345	389	436	414	367	367	465	449	495	464	548	578	485	530	643	553

Таблица 2. Окончание

Table 2. Continued

Элемент	Глубина в осадках, см																		
	305–308	308–315	315–320	320–325	325–330	330–338	338–345	345–350	350–360	360–370	370–380	390–400	400–405	405–410	410–425	430–440	442–452	452–457	459–470
La	10.7	26.2	13.3	16.2	14.8	13.4	9.8	7.9	7.6	10.8	10.2	11.8	11.2	11.2	14.0	13.3	15.3	18.1	15.6
Ce	47.7	90.6	48.6	50.1	49.3	47.5	38.6	31.7	30.8	42.1	39.9	45.0	45.3	43.9	54.4	52.5	55.7	64.3	58.3
Pr	2.75	6.22	3.40	4.61	4.05	3.52	2.51	2.03	1.91	2.75	2.63	3.06	2.91	2.92	3.61	3.49	3.82	4.48	4.04
Nd	10.8	24.8	13.8	19.0	16.8	14.1	10.3	8.0	7.7	11.1	10.7	12.3	11.5	11.7	14.3	14.0	15.6	18.0	16.1
Sm	2.38	5.20	3.04	4.54	3.95	3.25	2.30	1.82	1.73	2.43	2.34	2.54	2.45	2.54	3.12	2.94	3.41	3.94	3.46
Eu	0.48	1.12	0.67	1.02	0.87	0.70	0.48	0.37	0.37	0.51	0.48	0.55	0.51	0.53	0.64	0.64	0.72	0.83	0.75
Gd	1.92	4.37	2.50	4.22	3.52	2.82	1.98	1.56	1.47	2.03	2.03	2.22	2.18	2.20	2.68	2.56	2.86	3.25	2.93
Tb	0.28	0.61	0.36	0.64	0.51	0.41	0.29	0.21	0.21	0.28	0.28	0.30	0.30	0.32	0.38	0.34	0.41	0.46	0.42
Dy	1.62	3.50	2.05	3.81	3.08	2.43	1.65	1.25	1.25	1.73	1.66	1.90	1.78	1.96	2.21	2.13	2.46	2.77	2.43
Ho	0.29	0.65	0.41	0.74	0.59	0.45	0.31	0.22	0.23	0.33	0.33	0.36	0.33	0.38	0.43	0.39	0.49	0.52	0.46
Er	0.85	1.81	1.13	2.06	1.66	1.34	0.83	0.69	0.65	0.91	0.84	0.92	0.92	1.02	1.23	1.03	1.32	1.46	1.29
Tm	0.12	0.23	0.14	0.28	0.22	0.17	0.11	0.09	0.09	0.12	0.12	0.13	0.13	0.15	0.16	0.14	0.17	0.20	0.17
Yb	0.75	1.55	0.99	1.84	1.47	1.05	0.72	0.52	0.55	0.82	0.77	0.96	0.83	0.89	1.03	0.93	1.14	1.37	1.15
Lu	0.12	0.24	0.15	0.28	0.22	0.16	0.11	0.08	0.09	0.13	0.12	0.14	0.12	0.15	0.16	0.14	0.17	0.21	0.18
W	2.3	2.0	1.1	1.3	1.3	1.3	1.1	0.9	1.1	1.3	1.0	1.3	1.1	1.5	1.6	1.2	1.8	2.5	1.8
Tl	1.97	0.87	0.48	0.65	0.70	0.84	0.95	1.11	1.78	3.32	3.81	4.84	3.38	6.77	4.79	1.40	6.38	5.02	1.68
Pb	26.2	18.0	13.2	14.0	14.0	13.6	12.4	9.1	10.9	11.9	11.2	12.6	12.3	15.6	14.6	11.5	18.5	15.8	15.8
Th	4.94	10.3	5.97	6.87	6.51	6.07	4.44	3.48	3.44	4.94	4.73	5.34	4.98	4.70	6.34	6.15	6.84	8.17	6.92
U	0.62	1.30	0.72	0.72	0.71	0.74	0.58	0.43	0.44	0.63	0.63	0.72	0.67	0.73	0.89	0.78	0.88	1.05	0.92
Ba^{xs}	165	210	176	166	194	240	267	246	249	295	278	305	285	370	354	270	290	358	296

Примечание. Содержание C_{org} — P приведено в %, остальных элементов — в мкг/г.

Note. The content of C_{org} — P is given in %, other elements — in μg/g.

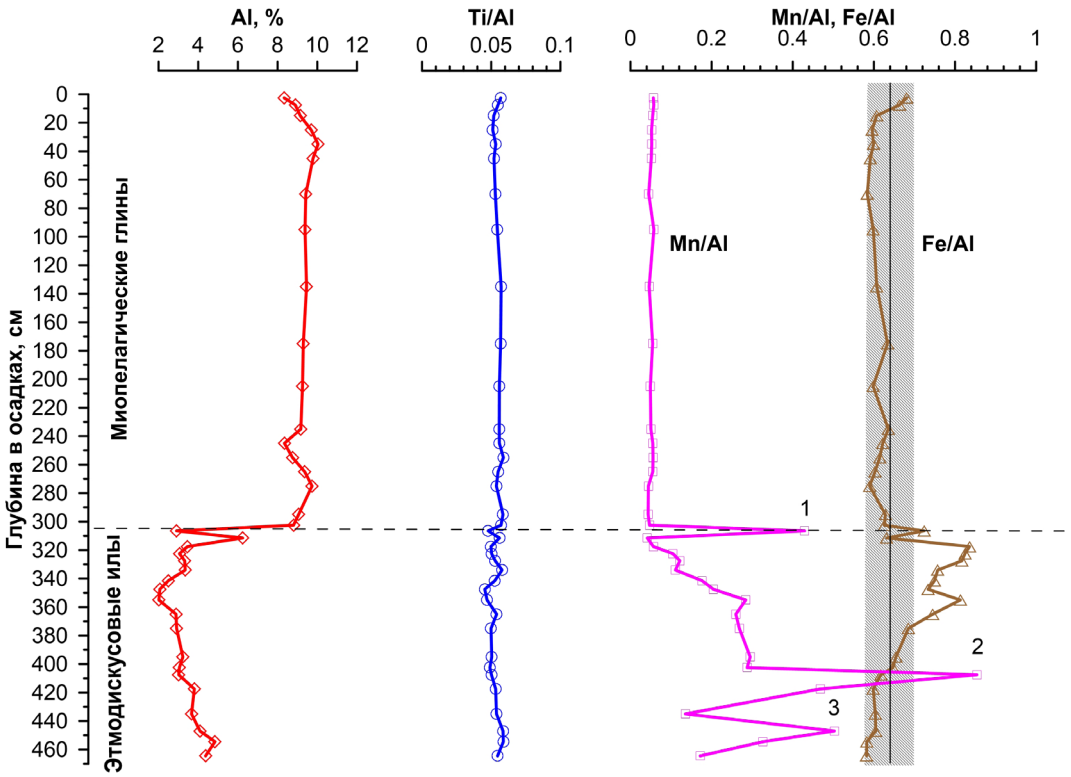


Рис. 6. Изменение содержания алюминия и величин Ti/Al, Mn/Al и Fe/Al в осадках станции 1537. Пунктиром показана несогласная граница между миопелагическими глинами (сверху) и этмодискусовыми илами (снизу). Область штриховки отражает величину стандартного отклонения от среднего значения (вертикальная линия) для Fe/Al=0.62±0.03 в миопелагических глинах. 1–3 — порядковый номер (сверху вниз) максимумов величины Mn/Al.

Fig. 6. Aluminum content and Ti/Al, Mn/Al, and Fe/Al ratios in sediments at station 1537. The dotted line shows the discordant boundary between miopelagic clays (in the upper part) and Ethmodiscus oozes (in the lower part). The shaded area represents the standard deviation from the mean (vertical line) for Fe/Al = 0.62 ± 0.03 in miopelagic clays. 1–3 is the serial number (from top to bottom) of the Mn/Al maximal value.

различий между пелагическими глинами и этмодискусовыми илами по величине Ti/Al можно сделать вывод о близком составе литогенного вещества обеих разновидностей осадков. Этот вывод позволяет рассчитать количество глинистого вещества и аморфного кремнезема в пределах диатомовых илов, предполагая, что раковины диатомей не содержат заметных количеств алюминия и титана. Содержание аморфного кремнезема варьирует от 32 до 78%.

Содержание Fe и Mn в пачке пелагических глин меняется слабо и в среднем составляет 5.66±0.20 (RSD<4%) и 0.47±0.04 (RSD<9%) соответственно. В слое этмодискусовых илов ниже гор.305 см количество железа меняется более чем в два раза от 1.51 до 3.94%, а марганца более чем в 10 раз от 0.195 до 2.577%. Максимум содержания железа обнаружен на гор. 308–315 см, а марганца — на гор.405-410 см. Еще более контрастно меняются Mn и Fe относительно алюминия (рис. 6). Величина Mn/Al максимальна на горизонтах 305–308, 405–410 и 442–452 см (соответственно 1, 2 и 3 максимумы марганца). Отношение Fe/Al показывает небольшой максимум на гор. 305–308 см, а затем на горизонтах 315–370 см, значимо отличаясь от средней величины Fe/Al=0.62±0.03, характерной для толщи миопелагических глин. Избыток Fe и Mn относительно алюминия в окисленных осадках пелагиали обычно является результатом накопления их в виде оксигидроксидных форм. Высокая сорбционная активность оксигидроксидов железа и марганца приводит к обогащению осадков микроэлементами.

По содержанию редких и рассеянных элементов верхняя часть осадочного разреза, представленного миопелагическими глинами, является практически однородной. Величина относительного стандартного отклонения для содержаний РЗЭ, Y, Li, Be, V, Co, Zn, Rb, Sr, Cs, Ba, W, Pb, Th и U не превышает 8 отн.% (табл. 1). Для меди, мышьяка и таллия RSD составляет 10–12%. Максимально в миопелагических глинах меняются содержания никеля (19%), кадмия (26%) и молибдена (28%).

Состав редкоземельных элементов пелагических глин имеет положительную аномалию церия (в среднем 1.47±0.05), рассчитанную как $Ce\ an = 2Ce/Ce^{PAAS}/(La/La^{PAAS} + Pr/Pr^{PAAS})$

относительно PAAS (McLennan, 1989). Вариации отношения легких РЗЭ к тяжелым LREE/HREE = = $(La/La^{PAAS} + 2Pr/Pr^{PAAS} + Nd/Nd^{PAAS})/(Er/Er^{PAAS} + Tm/Tm^{PAAS} + Yb/Yb^{PAAS} + Lu/Lu^{PAAS})$ меняются в узком диапазоне 1.09±0.02, что свидетельствует о небольшом дефиците тяжелых РЗЭ относительно PAAS (так как LREE/HREE >1). Накопление средних РЗЭ относительно легких элементов рассмотрено на основании нормализованной величины Gd/Nd^N относительно PAAS. Она меняется в узких пределах 1.33±0.03 и, следовательно, если $Gd/Nd^N>1$, то состав РЗЭ обогащен средними лантаноидами.

В пачке этмодискусовых илов величина аномалии церия резко возрастает на гор. 305–308 см (рис. 7), затем убывая к гор. 320–325 см до минимального значения 1.33 для осадков всего исследуемого разреза. Ниже на гор. 308–315 см при уменьшении цериевой аномалии происходит снижение отношения легких РЗЭ к тяжелым, доля последних резко возрастает на гор. 320–325 см. При этом величина аномалии европия, рассчитанная как $Eu\ an = 2Eu/Eu^{PAAS}/(Sm/Sm^{PAAS} + Gd/Gd^{PAAS})$, меняется в небольших пределах 1.09±0.03 (2%) не отличаясь для миопелагических глин и этмодискусовых илов.

Марганцевые МК (размер >50 мкм) присутствуют повсеместно, как в миопелагических глинах в верхней части разреза, так и в нижних горизонтах в этмодискусовых илах. В миопелагических глинах их количество весьма небольшое (менее 0.003% от массы осадка) и возрастает только на границе миопелагических глин и этмодискусовых илов (до 0.158%). В этмодискусовых илах количество стяжений оксигидроксидов Mn и Fe пропорционально росту содержаний марганца в валовом осадке (рис. 6). Они практически отсутствуют или очень редки на гор. 308–315 см, и весьма значительно их количество на гор. 405–410 см и 442–452 см, где содержание марганца составляет 2.577 и 2.053% соответственно. Оксигидроксид Mn на этих горизонтах связан не только с МК, но и с многочисленными псевдоморфозами по створкам диатомей. Створки диатомей используются в качестве центров кристаллизации оксигидроксидов Mn, часто МК соединяют обломки створок в пакеты (рис. 5). Состав МК отдельных размерных фракций приведен в табл. 3.

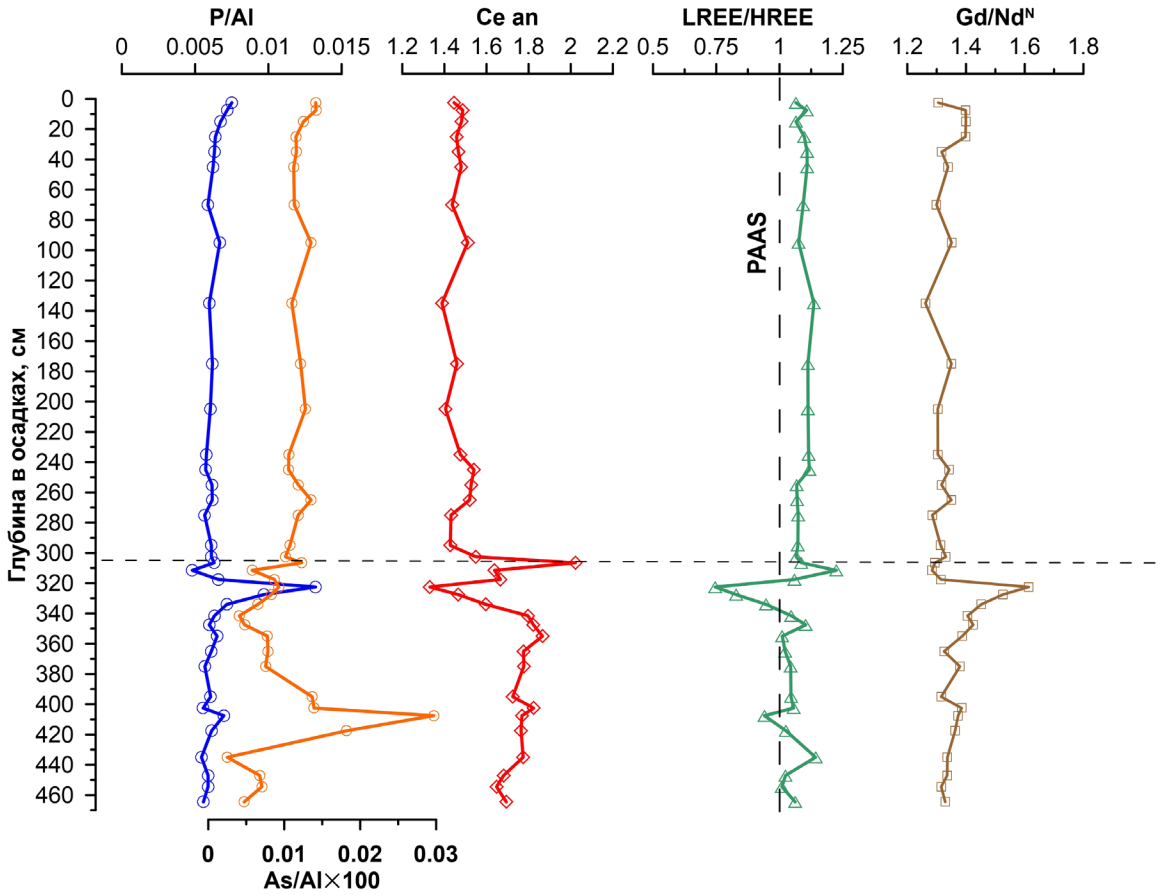


Рис. 7. Изменение величин P/Al, As/Al, Ce an, LREE/HREE и Gd/Nd^N в осадках станции 1537. Пунктиром показана несогласная граница между миопелагическими глинами (сверху) и этмодискусовыми илами (снизу).

Fig. 7. Changes in the P/Al, As/Al, Ce an, LREE/HREE and Gd/Nd^N values in the sediments of station 1537. The dotted line shows the discordant boundary between miopelagic clays (in the upper part) and Ethmodiscus oozes (in the lower part).

Таблица 3. Состав марганцевых МК отдельных размерных фракций на горизонтах 305–308, 405–410 и 442–452 см

Table 3. Composition of manganese micronodules of separate size fractions on the depths of 305–308, 405–410 and 442–452 cm

Компонент	Глубина горизонта в осадках, см							Средневзвешенное содержание			Обогащение относительно гор. 300–305 см		ЖМК
	300–305	300–305	300–305	405–410	405–410	442–452	442–452	Горизонт, см					
	Размер фракции, мкм												
	50–100	100–250	250–500	50–100	100–250	50–100	100–250	300–305	405–410	442–452	405–410	442–452	
Mn/Fe	10.4	12.7	12.6	47.9	92.7	97.6	120	12.0	72.5	101	6.0	8.4	4.6
Fe	2.22	1.91	1.97	0.77	0.39	0.38	0.29	2.01	0.56	0.36	0.3	0.2	6.16
Mn	23.1	24.3	25.0	37.1	35.9	36.8	35.2	24.0	36.5	36.6	1.5	1.5	28.4
Al	0.16	0.15	0.33	0.12	0.09	0.09	0.10	0.17	0.10	0.09	0.6	0.5	2.36
Ti	0.11	0.10	0.13	0.03	0.02	0.01	0.01	0.11	0.03	0.01	0.3	0.1	0.32
P	0.10	0.08	0.08	0.09	0.09	0.05	0.06	0.09	0.09	0.06	1.0	0.7	0.21
Li	3.90	4.90	9.50	49.42	57.69	163	160	5.06	54.0	163	10.7	32.2	131
Be	0.34	0.25	0.46	0.24	0.24	0.26	0.22	0.30	0.24	0.25	0.8	0.8	1.90
V	171	181	194	482	470	287	267	179	475	284	2.7	1.6	445
Co	1428	1074	776	542	634	739	642	1147	593	725	0.5	0.6	2098
Ni	4972	5243	5746	1141	1181	2243	2176	5214	1163	2234	0.2	0.4	13002
Cu	2966	2783	2901	916	882	1298	1182	2848	897	1281	0.3	0.4	10714
As	23.83	20.82	23.78	138	138	37.6	33.9	22.0	138	37.0	6.3	1.7	67
Se	2.96	2.07	2.16	3.73	4.01	2.60	2.26	2.34	3.88	2.55	1.7	1.1	0.72
Rb	1.82	2.73	4.37	6.16	5.81	5.95	5.49	2.63	5.97	5.88	2.3	2.2	23
Sr	227	268	289	517	515	332	319	258	516	330	2.0	1.3	645
Y	16.3	11.0	12.0	31.2	29.7	19.8	22.8	12.6	30.4	20.3	2.4	1.6	96
Mo	525	578	575	2535	2575	1461	1373	562	2557	1448	4.5	2.6	590
Cd	6.87	6.40	6.57	19.2	19.2	9.51	8.72	6.56	19.2	9.40	2.9	1.4	16
Ba	1033	973	902	2984	2854	1241	1126	984	2913	1225	3.0	1.2	3500
W	42.3	52.5	54.1	10.3	10.6	13.0	13.2	49.7	10.5	13.01	0.2	0.3	62
Tl	32.0	35.7	36.2	119	128	115	112	34.7	124	114	3.6	3.3	199
Pb	696	704	754	234	218	246	232	707	225	244	0.3	0.3	338

Таблица 3. Окончание

Table 3. Continued

Компонент	Глубина горизонта в осадках, см							Средневзвешенное содержание			Обогащение относительно гор. 300–305 см		ЖМК
	300–305	300–305	300–305	405–410	405–410	442–452	442–452	Горизонт, см					
	Размер фракции, мкм												
	50–100	100–250	250–500	50–100	100–250	50–100	100–250	300–305	405–410	442–452	405–410	442–452	
Bi	5.86	5.08	4.61	2.66	1.56	2.88	2.17	5.26	2.05	2.78	0.4	0.5	9
Th	2.26	2.03	2.69	1.27	1.25	0.75	0.96	2.16	1.26	0.78	0.6	0.4	15
U	1.02	1.00	1.03	2.22	2.03	0.89	0.86	1.01	2.11	0.89	2.1	0.9	4
La	14.6	12.7	13.4	24.8	24.4	13.4	13.6	13.3	24.6	13.5	1.8	1.0	114
Ce	290	287	302	191	161	121	109	289	175	119	0.6	0.4	284
Pr	4.51	3.61	3.95	7.14	7.02	3.91	3.96	3.90	7.07	3.92	1.8	1.0	33.4
Nd	17.1	13.6	14.9	28.8	28.7	15.4	16.0	14.8	28.8	15.5	1.9	1.1	140
Sm	4.02	3.09	3.35	7.89	7.72	4.11	4.35	3.38	7.80	4.14	2.3	1.2	34
Eu	1.04	0.81	0.84	2.09	2.08	1.09	1.17	0.88	2.08	1.10	2.4	1.3	8.03
Gd	4.48	3.51	3.55	8.50	8.56	4.83	5.02	3.79	8.53	4.85	2.2	1.3	31.8
Tb	0.68	0.54	0.55	1.49	1.50	0.83	0.90	0.58	1.50	0.84	2.6	1.5	4.98
Dy	4.06	3.05	3.15	9.56	9.65	5.56	5.82	3.35	9.61	5.59	2.9	1.7	28.5
Ho	0.79	0.60	0.60	1.97	1.92	1.15	1.20	0.65	1.94	1.15	3.0	1.8	5.35
Er	2.31	1.65	1.71	5.60	5.92	3.51	3.82	1.85	5.77	3.55	3.1	1.9	14.6
Tm	0.31	0.22	0.24	0.79	0.82	0.49	0.53	0.25	0.81	0.49	3.3	2.0	2.11
Yb	1.99	1.47	1.54	5.57	5.69	3.38	3.67	1.63	5.64	3.43	3.5	2.1	13.7
Lu	0.31	0.23	0.25	0.86	0.90	0.54	0.58	0.26	0.88	0.54	3.4	2.1	2.05
Ce an	8.18	9.73	9.51	3.30	2.83	3.82	3.40	9.26	3.04	3.76	н.о.	н.о.	1.05
LREE/HREE	0.64	0.71	0.73	0.40	0.38	0.35	0.33	0.69	0.38	0.34	н.о.	н.о.	0.74
масса в осадке, мг	29.05	61.16	9.83	178.10	217.70	578.35	98.55	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.

Примечание. н.о. — не определено; данные по составу ЖМК района Кларион-Клиппертон взяты для сравнения из работы (Hein et al., 2013). Содержание Fe — P приведено в %, остальных элементов – в мкг/г.

Note. n.o. — not determined; data on the composition of Fe-Mn nodules in the Clarion-Clipperton area were taken for comparison from (Hein et al., 2013). The content of Fe — P is given in %, other elements — in μg/g.

Марганцевые МК из пелагических глин с примесью этмодискусов (гор. 300–305 см) существенно отличаются от микроконкреций этмодискусовых илов не только по морфологии (рис. 3), но и по составу. Здесь следует отметить, что состав МК получен после обработки фракции осадка >50 мкм реактивом 0.5N $NH_2OH{\times}HCl$ + + 25% CH_3COOH (Chester, Hughes, 1967), который на 100% извлекает марганец, растворяя его оксигидроксид, но при этом, не затрагивая алюмосиликаты и лишь частично извлекает окристаллизованный оксигидроксид Fe. Сравнение данных микроанализа отдельных МК и состава фракции на гор. 300–305 см, полученного методом растворения оксигидроксидов Mn, показывает, что из МК извлекается реактивом 0.5N $NH_2OH{\times}HCl$ + + 25% CH_3COOH только 9–10% алюминия, около 50% титана, около 90% железа и 100% марганца. Эти данные свидетельствуют, что рудная часть микроконкреций (Fe и Mn) извлекается практически полностью.

Сравнение МК миопелагических глин и этмодискусовых илов показывает, что первые содержат меньше марганца (в среднем 24% против 36%) и больше железа (2% и 0.4–0.6%). Видна общая тенденция увеличения Mn/Fe с ростом размера фракции МК на каждом исследованном горизонте (табл. 3). МК этмодискусовых илов обеднены Al, Co, Cu, Ni, Pb, Th, Ce и обогащены Li, As, Mo, Tl, Cd, Ba, V и U. Состав РЗЭ микроконкреций пелагических глин имеет положительную аномалию церия (8.2–9.7), значительно превышающую таковую в МК этмодискусовых илов. Содержание РЗЭ в МК этмодискусовых илов выше, а в составе РЗЭ имеется больший дефицит легких лантаноидов (рис. 8).

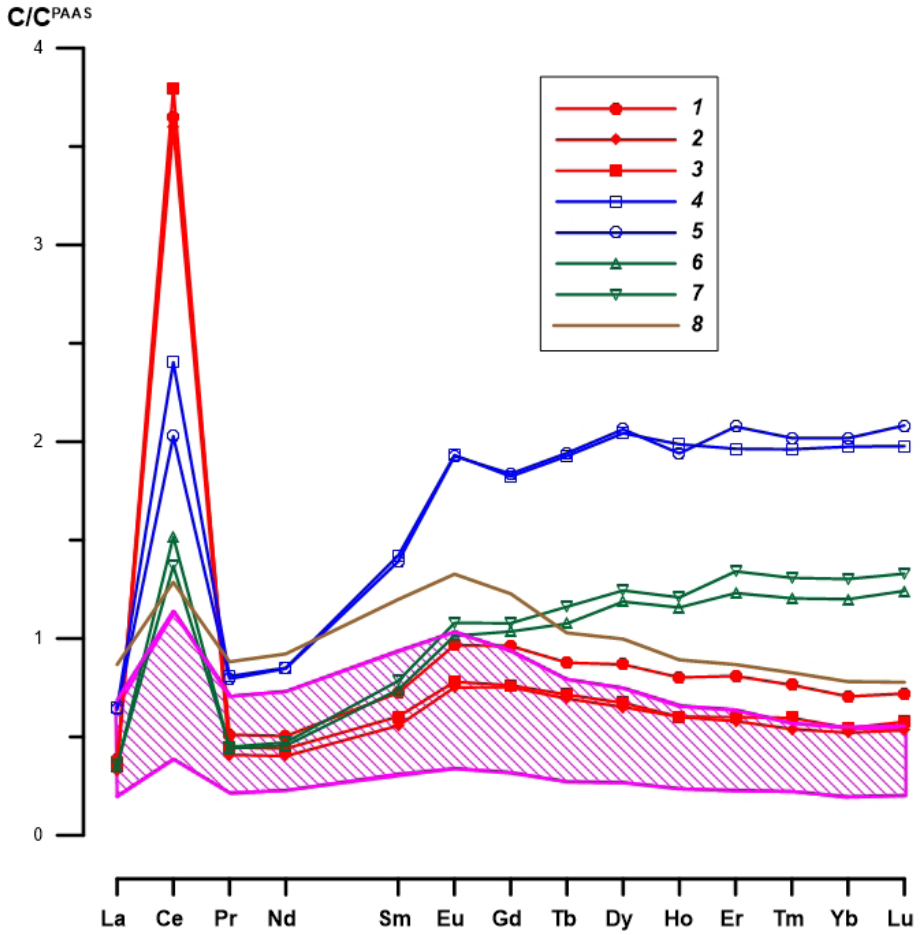


Рис. 8. Составы РЗЭ, нормализованные на PAAS, в МК: *1* — гор. 300–305 см, фракция 50–100 мкм; *2* — гор. 300–305 см, фракция 100–250 мкм; *3* — гор. 300–305 см, фракция 250–500 мкм; *4* — гор. 405–410 см, фракция 50–100 мкм; *5* — гор. 405–410 см, фракция 100–250 мкм; *6* — гор. 442–452 см, фракция 50–100 мкм; *7* — гор. 442–452 см, фракция 100–250 мкм; *8* — средний состав РЗЭ миопелагических глин. Область штриховки — состав РЗЭ этмодискусовых илов.

Fig. 8. REE content, normalized to PAAS, in micronodules: *1* — depth of 300–305 cm, size fraction 50–100 μm; *2* — depth of 300–305 cm, size fraction 100–250 μm; *3* — depth of 300–305 cm, size fraction 250–500 μm; *4* — depth of 405–410 cm, size fraction 50–100 μm; *5* — depth of 405–410 cm, size fraction 100–250 μm; *6* — depth of 442–452 cm, size fraction 50–100 μm; *7* — depth of 442–452 cm, size fraction 100–250 μm; *8* — average composition of REE of miopelagic clays. The shaded area is the REE composition of Etmodiscus oozes.

Методом рентгеновского микроанализа на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-6480LV изучен состав двух разных типов МК гор.300-305 см: МК связывающие створки этмодискусов и МК не связанные со створками этмодискусов (рис. 3). Содержание Mn существенно различается в этих двух типах микроконкреций. В первых содержание марганца составило в среднем 38.5%, во вторых почти в два раза меньше — 20.4%. Содержание Fe выше в последних — до 3.83%. Микроконкреции, связанные с этмодискусовыми илами, содержали железа не более 1.89%. Микроконкреции с высоким содержанием марганца сходны по составу с МК на гор. 405–410 и 442–452 см (табл. 3, рис. 4).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

МК появляются в верхней пленке пелагических осадков как результат стяжения диспергированных в осадках оксигидроксидов Mn и Fe в раннем диагенезе донных отложений. Если состав МК зависит от размера фракции, то в биопродуктивных районах океана крупные фракции обогащены продуктами раннего диагенеза, то есть содержат больше Mn и меньше Fe (Дубинин, Свальнов, 2000а, 2000б). В непродуктивных районах состав МК с ростом размеров фракции становится более гидрогенным (снижается Mn/Fe, растет величина цериевой аномалии в составе РЗЭ и накопление тория). Церий (4+) и торий малоподвижны в диагенезе. Они имеют весьма низкие коэффициенты диффузии в железомарганцевых корках (Henderson, Burton, 1999). По этой причине, несмотря на различный вклад диагенетически переработанного вещества в разные фракции МК, их соотношение сохраняется в Fe-Mn оксигидроксидах не только в МК, но и в реакционноспособной части осадка и в железомарганцевых конкрециях (Дубинин, Успенская, 2006). В микроконкрециях станции 1537 соотношение Th/Ce =0.0078, коэффициент корреляции R^2 = 0.920 (рис. 9). Постоянство отношения в составе МК предполагает, что в качестве исходного материала использовалось оксигидроксидное гидрогенное вещество близкого состава, характерное для данного района океана. Снижение содержаний церия и тория в МК гор. 405–410 и 442–452 см (табл. 3) происходит с ростом Mn/Fe и является результатом увеличивающейся доли диагенетически переработанных оксигидроксидов. Следовательно, МК миопелагических глин и этмодискусовых илов имеют общий близкий по величине Th/Ce источник оксигидроксидов гидрогенного генезиса, а уменьшение содержаний Th и Ce в МК этмодискусовых илов объясняется разбавлением диагенетическими оксигидроксидами Fe и Mn.

Для сравнения элементного состава средневзвешенный состав МК этмодискусовых илов был нормализован на средневзвешенный состав МК гор. 300–305 см (табл. 3). В МК этмодискусовых

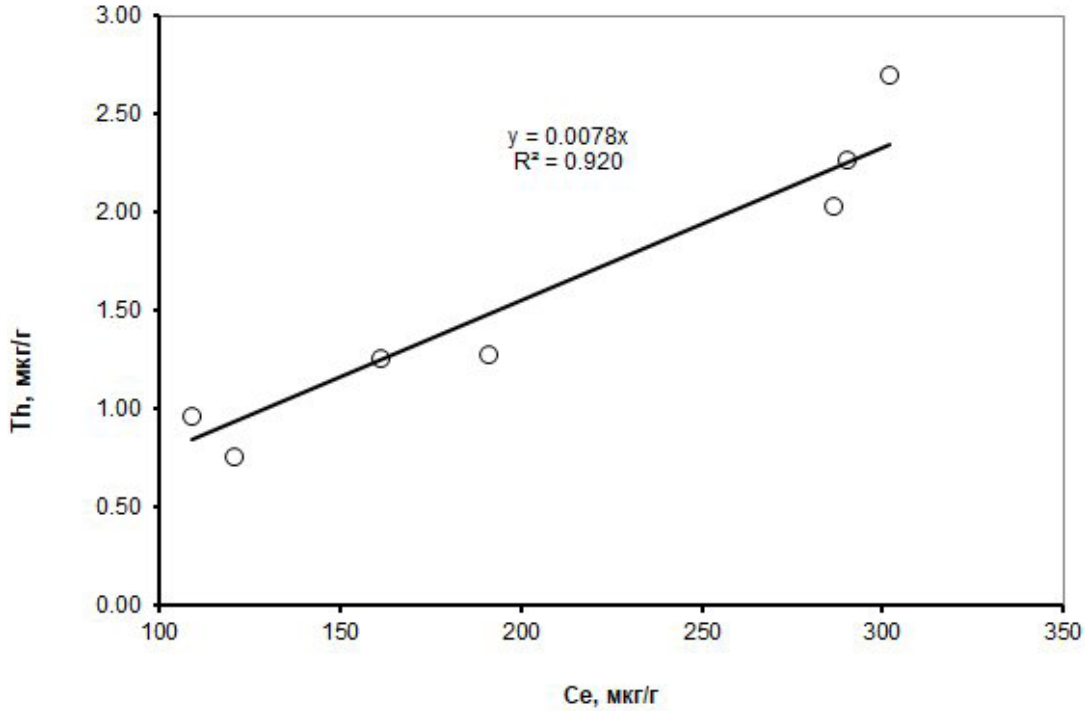


Рис. 9. Постоянство отношения тория и церия в составе МК станции 1537.

Fig. 9. The constancy of Th/Ce ratio in the composition of micronodules at station 1537.

илов в наибольшей степени накапливается литий (11–32 раза). Затем следует As (максимально в 6.3 раза), Mo (4.6), Tl (3.6), РЗЭ (от 3.4 для Lu до 1.8 для La), Ba (3.0), Cd (2.9), V (2.7), Y (2.4), U (2.1), Sr (2.0). В МК гор. 442-452 см увеличивается содержание Li, Co, Ni, Cu, Pb и Bi в сравнении с гор. 405–410 см. Для оценки степени накопления микроэлементов в МК в табл. 3 приводится состав ЖМК провинции Кларион–Клиппертон по данным работы (Hein et al., 2013).

Литий в наибольшей степени обогащает МК гор. 405–410 и 442–452 см. В гидрогенных железомарганцевых корках содержания Li невысоки (3.3–7.3 мкг/г по данным (Hein et al., 2013)), тогда как гидротермальные марганцевые корки обогащены литием (Chan, Hein, 2007). Содержание Li в ЖМК зависит от величины Mn/Fe. С ростом Mn/Fe и увеличением вклада процессов диагенетического перераспределения вещества растет содержание Li в конкрециях. В конкрециях района Кларион-Клиппертон содержание Li достигает 131 мкг/г (Mn/Fe = 4.6), а в конкрециях Перуанской котловины содержание лития возрастает до 311 мкг/г при росте Mn/Fe до 5.6 (Hein et al., 2013). Накопление лития в МК гор. 405–410 и 442–452 см до 163 мкг/г подтверждает их диагенетическое происхождение. В МК пелагических глин, очевидно, выше роль гидрогенных оксигидроксидов, которые не накапливают литий (< 9.5 мкг/г).

Мышьяк — второй после Li элемент по величине накопления в МК. Особенность его распределения состоит в том, что максимум содержания As находится на гор. 405–410 см (табл. 3). Его содержания в МК гор. 442–452 см резко уменьшаются. Мышьяк может находиться в океанской воде в двух степенях окисления: As(III) или As(V). Наиболее распространенные формы в воде $HAsO_4^{2-}$, $As(OH)_3$ и в виде монометиларсоновой и диметиларсиновой кислот. В поверхностных водах обнаружены все четыре формы. Арсенат по своим химическим свойствам близок к фосфату. Он сорбируется из поровых вод оксигидроксидами Fe и Mn подобно фосфату. В окисленных водах восстановленная форма As(III) термодинамически нестабильна, ее присутствие обуславливается восстановлением в результате биохимических процессов. Диоксид марганца может окислять As(III) до As(V). Мышьяк As(V) менее мобилен, так как сильнее сорбируется, чем As(III) (Pierce, Moore, 1982). Высокое содержание мышьяка на гор. 405–410 см может быть результатом его накопления в результате повышенной биопродуктивности вод. Повышенный поток органического вещества на дно во время отложения этмодискусовых илов (eo) подтверждается ростом величины бариевого эксцесса (табл. 2) $Ba^{xs} = Ba^{eo} - Ba/Al^{pc} \times Al^{eo}$ (Dymond et al., 1992), где аббревиатура (pc) обозначает среднее для пачки миопелагических илов станции 1537 (табл. 1). Исходно высокое содержание органического вещества в этмодискусовых илах могло привести к развитию восстановительных условий, как в осадках, так и в придонной воде. Впоследствии при смене восстановительных условий на окислительные арсенат подобно фосфату был сорбирован оксигидроксидами Fe и в большей степени Mn. Распределение As/Al в этмодискусовых илах (рис. 7) повторяет распределение Mn/Al (второй и третий максимумы на рис. 6).

Накопления молибдена, кадмия и таллия еще одна отличительная черта МК этмодискусовых илов. Среднее содержание молибдена в конкрециях провинции Кларион-Клиппертон составляет 590 мкг/г, а кадмия 16 мкг/г. Содержание молибдена в конкрециях полностью совпадает с таковым в МК пелагических глин станции 1537. Накопление молибдена в Fe-Mn оксигидроксидных отложениях океана зависит от содержания марганца (рис. 10). В МК этмодискусовых илов оно максимально. Причина такого накопления может быть связана с концентрированием молибдена в восстановительную стадию диагенеза. Молибден и кадмий могут накапливаться в анаэробных условиях в осадках вследствие образования тиомолибдатов и сульфида кадмия. Они могут служить индикатором сульфидных условий при формировании осадков и высоких потоков органического вещества в осадки в прошлом (Algeo, Rowe, 2012). Таллий не накапливается в анаэробных условиях осадках. Содержание таллия в морской воде слишком мало, чтобы в присутствии сероводорода сформировать малорастворимый сульфид Tl(I) (Nielsen et al., 2011). Хотя накопление Tl в МК этмодискусовых илов заметно выше таковых в МК пелагических осадков, оно все же меньше, чем в конкрециях провинции Кларион-Клиппертон.

Накопление трехвалентных РЗЭ в МК всегда меньше, чем в конкрециях (табл. 3). Однако состав РЗЭ в МК этмодискусовых илов заметно трансформирован относительно МК пелагических глин (рис. 8). Дефицит легких РЗЭ относительно тяжелых в МК этмодискусовых илов может иметь два возможных объяснения. Первое — это наследование состава иловых вод с дефицитом легких РЗЭ в результате соосаждения на оксигидроксиде марганца. Второе — источником поступления РЗЭ в осадки может служить взвешенное органическое вещество, минерализованное в процессах раннего диагенеза в осадках (Haley et al., 2004).

Состав РЗЭ МК на гор. 300–305 см показывает, что он мало отличается от состава РЗЭ гидрогенной корки соседней станции 1538 (Дубинин, Римская-Корсакова, 2011). Более того,

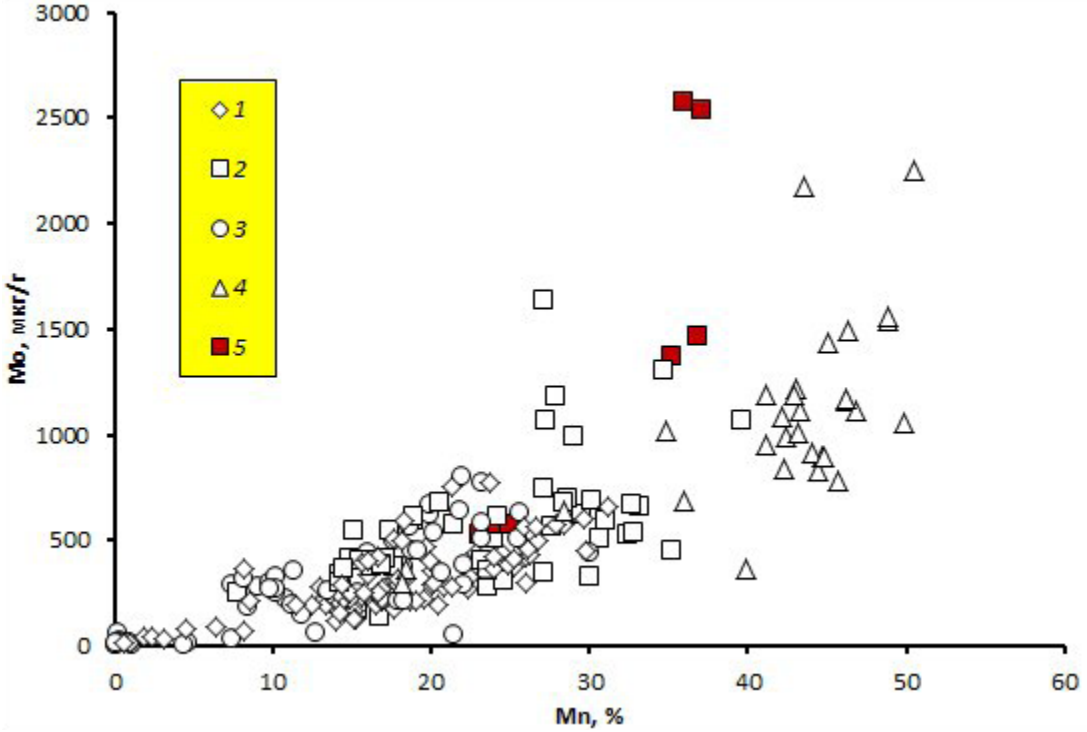


Рис. 10. Содержание молибдена относительно содержаний марганца в железомарганцевых отложения океана: ЖМК (*1*), МК (*2*), корках (*3*), гидротермальных корках (*4*) по данным (Батурин, Дубинчук, 2011; Дубинин и др., 2008а, 2008б; Дубинин и др., 2013; 2018; Дубинин, Успенская, 2006; Стрекопытов, 1998; Kasten et al., 1998; Kuhn et al., 2003; Rogers et al., 2001) и в микроконкрециях станции 1537 (*5*) (эта работа).

Fig. 10. The content of molybdenum relative to the content of manganese in ferromanganese deposits of the ocean: nodules (*1*), micronodules (*2*), crusts (*3*), hydrothermal crusts (*4*) according to (Baturin, Dubinchuk, 2011; Dubinin et al., 2008a and b; Dubinin et al., 2013; 2018; Dubinin, Uspenskaya, 2006; Kasten et al., 1998; Kuhn et al., 2003; Rogers et al., 2001; Strekopytov, 1998) and in micronodules of station 1537 (*5*) (this work).

он аналогичен составу МК гор. 10–15 см со станции 2182, находящейся в Ангольской котловине (Дубинин и др., 2013). Можно предположить, что состав РЗЭ из МК пелагических глин формировался при частичном диагенетическом преобразовании изначально гидрогенных оксигидроксидов марганца и железа в пелагических осадках.

ВЫВОДЫ

Рассмотрен состав МК из осадков станции 1537, расположенной в осевой зоне Бразильской котловины. Осадки представлены миопелагическими глинами (0–305 см) и тонкослоистыми этмодискусовыми илами (305–470 см). Микроконкреции были извлечены из фракции осадков >50 мкм из пелагических глин на горизонте 300–305 см и из этмодискусовых илов с максимальным содержанием марганца (горизонты 405–410 и 442–452 см). МК из этмодискусовых илов скрепляли створки этмодискусов, указывая на постседиментационный процесс их образования. Состав МК был определен по-фракционно после растворения в 0.5N $NH_2OH{\times}HCl$ + + 25% CH_3COOH. В результате было показано, что МК пелагических глин значительно отличаются от МК этмодискусовых илов по величине Mn/Fe отношения. Если в первых оно составляет 10.4–12.7, то в МК из этмодискусовых илов оно достигает 48–120 и возрастает с ростом размера фракции. В МК пелагических глин выше содержания Co, Ni, Cu, Ce, Pb, W, Th, Bi. В МК этмодискусовых илов выявлены положительные аномалии Li, As, Mo, Cd, Tl и U. Состав РЗЭ МК миопелагических глин напоминает состав гидрогенных корок и седиментационных конкреций, с максимумом в области средних РЗЭ. Содержание РЗЭ в МК пелагических осадков меньше, чем в конкрециях примерно в 10 раз, а величина цериевой аномалии достигает 8.2–9.7 относительно PAAS, что заметно выше, чем в конкрециях. МК этмодискусовых илов обогащены РЗЭ относительно МК пелагических глин в 2–3 раза, причем составы РЗЭ имеют дефицит легких лантаноидов подобно составу растворенных РЗЭ иловых и придонных вод. Накопление церия в МК этмодискусовых илов в два раза ниже такового для МК миопелагических глин. Величина цериевой аномалии составляет 2.8–3.8. Несмотря на низкое содержание ТОС в этмодискусовых илах в настоящее время, формирование МК происходило в условиях повышенной биопродуктивности

вод предположительно в позднем плейстоцене. Значительное накопление редоксчувствительных элементов (As, Mo, V и Cd) предполагает, что в период отложения этмодискусовых илов высокий поток органического углерода привел к развитию аноксии в поровой воде, а, возможно, и в придонной. Формирование МК началось в период смены восстановительных условий на окислительные. Повышенные концентрации растворенного Mn(II) в поровой воде после окисления сформировали плохорастворимые оксигидроксиды Mn(IV), которые образовали МК, цементирующие створки этмодискусов в осадках. Накопленные в осадках и поровой воде в анаэробную стадию малоподвижные As, Mo, V и Cd в окислительную стадию были сорбированы на оксигидроксидах Mn, что и привело к их аномальному накоплению в МК. Роль диагенеза в формировании МК зафиксирована в составе РЗЭ, основная черта которого — дефицит легких относительно тяжелых РЗЭ, что напоминает состав растворенных РЗЭ поровых и придонных вод.

Работа по определению минерального и химического состава проводилось за счет средств госзадания № 0149-2019-0005, обработка данных и интерпретация результатов выполнена за счет средств гранта РФФИ 20-05-00539.

Список литературы [Referenses]

Батурин Г.Н., Дубинчук В.Т. О минералогии и геохимии железомарганцевых корок Атлантического океана // Геохимия. 2011. № 6. P. 605–621 [*Baturin G.N., Dubinchuk V.T.* Mineralogy and chemistry of ferromanganese crusts from the Atlantic ocean // Geochemistry International. 2011. V. 49. № 6. P. 578–593. https://doi.org/10.1134/S0016702911060024].

Дубинин А.В. Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой: Определение редкоземельных элементов в стандартных образцах донных отложений океанского генезиса // Геохимия. 1993. № 11. С. 1605–1619 [*Dubinin A.V.* Inductively coupled plasma mass spectrometry: Determination of rare earth elements in standard reference samples of oceanic deposits // Geokhimia. 1993. № 11. P. 1605–1619 (in Russian)].

Дубинин А.В., Римская-Корсакова М.Н. Геохимия редкоземельных элементов в донных отложениях Бразильской котловины Атлантического океана// Литология и полезные ископаемые. 2011. № 1. С. 3–20 [*Dubinin A.V., Rimskaya-Korsakova M.N.* Geochemistry of rare earth elements in bottom sediments of the Brazil Basin, Atlantic Ocean // Lithology and Mineral Resources. 2011. V. 46. № 1. P. 1–16. https://doi.org/10.1134/S0024490211010032].

Дубинин А.В., Римская-Корсакова М.Н., Бережная Е.Д. и др. Железомарганцевые корки южной части Атлантического океана: эволюция составов и особенности рудообразования // Геохимия. 2018. № 11. С. 1051–1068. https://doi.org/10.1134/S0016752518110031 [*Dubinin A.V., Rimskaya-Korsakova M.N., Berezhnaya E.D. et al.* Ferromanganese crusts in the south atlantic ocean: compositional evolution and specific features of ore formation // Geochemistry International. 2018. V. 56. № 11. P. 1093–1108. https://doi.org/10.1134/S0016702918110034].

Дубинин А.В., Свальнов В.Н. Геохимия марганцеворудного процесса в океане по данным изучения редкоземельных элементов// Литология и полез.ископаемые. 2003. № 2. С. 115–125 [*Dubinin A.V., Svalnov V.N.* Geochemistry of the Manganese Ore Process in the Ocean: Evidence from Rare Earth Elements // Lithology and Mineral Resources. 2003. V. 38. № 2. P. 91–100. https://doi.org/10.1023/A:1023420324531].

Дубинин А.В., Свальнов В.Н. Геохимия редкоземельных элементов в микро- и макроконкрецияхбиопродуктивной зоны Тихого океана // Литология и полезные ископаемые. 2000а. № 1. С. 25–39 [*Dubinin A.V., Svalnov V.N.* Geochemistry of Rare Earth Elements in Micro-and Macronodules from the Pacific Bioproductive Zone // Litholology and Mineral Resources. 2000a. V. 35. № 1. P.19-31 https://doi.org/10.1007/BF02788282].

Дубинин А.В., Свальнов В.Н. Геохимия редкоземельных элементов в Fe-Mn микро- и макроконкрециях непродуктивной зоны Тихого океана // Литология и полезные ископаемые. 2000б. № 6. С. 586–604 [*Dubinin A.V., Svalnov V.N.* Geochemistry of Rare Earth Elements in Ferromanganese Micro- and Macronodules from the Pacific Nonproductive Zone // Lithology and Mineral Resources. 2000b. V. 35. № 6. P. 520–537. https://doi.org/10.1023/A:1026693314236].

Дубинин А.В., Свальнов В.Н., Бережная Е.Д. и др. Геохимия редких и рассеянных элементов в осадках и марганцевых микроконкрециях Ангольской котловины // Литология и полезные ископаемые. 2013. № 3. С. 191–214 [*Dubinin A.V., Svalnov V.N., Berezhnaya E.D. et al.* Geochemistry of trace and minor elements in sediments and manganese micronodules from the Angola Basin. // Lithology and Mineral Resources. 2013. V. 48. № 3. P. 175–197. https://doi.org/10.1134/S0024490213030048].

Дубинин А.В., Свальнов В.Н., Успенская Т.Ю. Геохимия аутигенного железомарганцевого рудообразования в осадках Северо-Восточной котловины Тихого океана // Литология и полезные ископаемые. 2008а. № 2. С. 115–127 [*Dubinin A.V., Svalnov V.N., Uspenskaya T.Yu.* Geochemistry of the authigenic ferromanganese ore formation in sediments of the Northeast Pacific Basin. // Lithology and Mineral Resources. 2008a. V. 43. № 2. P. 99–110. https://doi.org/10.1134/S0024490208020016].

Дубинин А.В., Успенская Т.Ю. Геохимия и особенности процесса марганцевого рудообразования в осадках биопродуктивных зон океана // Литология и полезные ископаемые. 2006. № 1. С. 3–18 [*Dubinin A.V., Uspenskaya T.Yu.* Geochemistry and specific features of manganese ore formation in sediments of oceanic bioproductive zones // Lithology and Mineral Resources. 2006. V. 41. № 1. P. 1–14. https://doi.org/10.1134/S0024490206010019].

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. 2008б.

№ 12. С. 1280–1303 [*Dubinin A.V., Uspenskaya T.Yu., Gavrilenko G.M., Rashidov V.A.* Geochemistry and genesis of Fe-Mn mineralization in island arcs in the West Pacific ocean // Geochemistry International. 2008b // V. 46. № 12. P. 1206–1227. https://doi.org/10.1134/S0016702908120021].

Свальнов В.Н. Этмодискусовые илы восточной части Индийского океана // Океанология. 1974. Т. 14. № 5. С. 859–863 [*Svalnov V.N.* Ethmodiscus ooze of Eastern Part of Indian Ocean // Okeanologiya. 1974. V. 14. № 5. P. 859–863 (in Russian)].

Свальнов В.Н., Дмитренко О.Б., Казарина Г.Х. и др. Четвертичные осадки осевой зоны Бразильской котловины // Литология и полезные ископаемые. 2007. № 2. С. 133–152 [*Svalnov V.N., Dmitrenko O.B., Kazarina G.K. et al* .Quaternary sediments in the axial zone of the Brazil Basin // Lithology and Mineral Resources. 2007. V. 42. № 2. P. 118–136. https://doi.org/10.1134/S0024490207020022].

Свальнов В.Н., Ляпин А.Б., Новикова З.Т. Марганцевые микроконкреции. Сообщение 1. Общая характеристика и распределение в пелагических осадках // Литология и полез.ископаемые. 1991а. № 3. С. 3–20 [*Svalnov V.N., Lyapin A.B., Novikova Z.T.* Manganese micronodules. Report 1. General characteristics and distribution in pelagic sediments // Lithology and Mineral Resources. 1991a. № 3. P. 3–20 (in Russian)].

Свальнов В.Н., Ляпин А.Б., Новикова З.Т. Марганцевые микроконкреции. Сообщение 2. Состав и происхождение // Литология и полез.ископаемые. 1991б. № 4. С. 32–50 [*Svalnov V.N., Lyapin A.B., Novikova Z.T.* Manganese micronodules. Report 2. Composition and genesis // Lithology and Mineral Resources. 1991b. № 4. P. 32–50 (in Russian)].

Стрекопытов С.В. Молибден и вольфрам в океанических осадках и конкрециях // Геохимия. 1998. № 9. С. 936–943 [*Strekopytov S.V.* Molybdenum and tungsten in oceanic sediments and nodules // Geochemistry International. 1998. V. 36. № 9. P. 838–845].

Abrantes F. Assessing the Ethmodiscus ooze problem: new perspective from a study of an eastern equatorial Atlantic core // Deep-Sea Research I. 2001. V. 48. P. 125–135. https://doi.org/10.1016/S0967-0637(00)00041-8.

Addy S.K. Rare earth element patterns in manganese nodules and micronodules from northwest Atlantic // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1979. V. 43. № 7. P. 1105–1115. https://doi.org/10.1016/0016-7037(79)90097-8.

Algeo T.J., Rowe H. Paleoceanographic applications of trace-metal concentration data // Chemical Geology. 2012. V. 324–325. P. 6–18. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2011.09.002.

Berkovitz L.A., Obolyaninova V.G., Parshin A.K. et al. A system of sediment reference samples // Geostandards Newsletters. 1991. V. 15. № 1. P. 85–109.

Chan L.-H., Hein J.R. Lithium contents and isotopic compositions of ferromanganese deposits from the global ocean // Deep-Sea Research II. 2007. V. 54. P. 1147–1162. https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2007.04.003.

Chester R., Hughes M.J. A Chemical technique for the separation of ferro-manganese minerals, carbonate minerals and adsorbed trace elements from pelagic sediments // Chemical Geology. 1967. V. 2. P. 249–262. https://doi.org/10.1016/0009-2541(67)90025-3.

Dekov V.M., Marchig V., Rajta I. et al. Fe-Mn micronodules born in the metalliferous sediments of two spreading centres: the East Pacific Rise and Mid-Atlantic Ridge // Marine Geology. 2003. V. 199. P. 101–121. https://doi.org/10.1016/S0025-3227(03)00124-5.

Dymond J., Suess E., Lyle M. Barium in deep-sea sediments: A geochemical proxy for paleoproductivity // Paleoceanography. 1992. V. 7. P. 163–181. https://doi.org/10.1029/92PA00181.

Ellis D.B., Moore T.C.Jr. Calcium carbonate, opal, and quartz in holocene pelagic sediments and the calcite compensation level in the South Atlantic Ocean // Journal of Marine Reserch. 1973. V. 31. № 3. P. 210–227.

Gardner J.V., Burcle L.H. Upper Pleistocene Ethmodiscus Rex oozes from the eastern equatorial Atlantic // Micropaleontology. 1975. V. 21. № 2. P. 236–242. https://doi.org/10.2307/1485026.

Gingele F.X., Schmider F. Anomalous South Atlantic lithologies confirm global scale of unusual mid-Pleistocene climate excursion // Earth Planet. Sci. Lett. 2001. V. 186. P.93-101. https://doi.org/10.1016/S0012-821X(01)00234-5.

Haley B.A., Klinkhammer G.P., McManus J. Rare earth elements in pore waters of marine sediments // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2004. V. 68. № 6. P. 1265–1279. https://doi.org/10.1016/j.gca.2003.09.012.

Hein J.R., Mizell K., Koschinsky A. et al. Deep-ocean mineral deposits as a source of critical metals for high-and green-technology applications: Comparison with land-based resources // Ore Geology Reviews. 2013. V. 51. P. 1–14. https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2012.12.001.

Henderson G.M., Burton K.W. Using (234U/238U) to assess diffusion rates of isotope tracers in ferromanganese crusts // Earth and Planetary Science Letters. 1999. V. 170. № 3. P. 169–179. https://doi.org/10.1016/S0012-821X(99)00104-1.

Johnson D.A., Ledbetter M., Burckle L.H. Vema Channel paleo-oceanography: Pleistocene dissolution cycles and episodic bottom water flow // Marine Geology. 1977. V. 23. № 1–2. P. 1–33. https://doi.org/10.1016/0025-3227(77)90079-2.

Kasten S., Glasby G.P., Schulz H.D. et al. Rare earth elements in manganese nodules from the South Atlantic Ocean as indicators of oceanic bottom water flow // Marine Geology. 1998. V. 146. № 1–4. P. 33–52. https://doi.org/10.1016/S0025-3227(97)00128-X.

Kemp A.E.S., Pearce R.B., Grigorov I. et al. Production of giant marine diatoms and their export at oceanic frontal zones: Implications for Si and C flux from stratified oceans // Global biogeochemical cycles. 2006. V. 20. GB4S04. P. 1–13. https://doi.org/10.1029/2006GB002698.

Kuhn T., Bostick B.C., Koschinsky A. et al. Enrichment of Mo in hydrothermal Mn precipitates: possible Mo sources, formation process and phase associations // Chemical Geology. 2003. V. 199. № 1–2. P. 29–43. https://doi.org/10.1016/S0009-2541(03)00054-8.

McLennan S.M. Rare earth elements in sedimentary rocks: influence of provenance and sedimentary processes // Reviews in mineralogy. 1989. V. 21. P. 169–200.

Mikkelsen N. On the origin of Ethmodiscus ooze // Marine Micropaleontology. 1977. V. 2. P. 35–46. https://doi.org/10.1016/0377-8398(77)90004-4.

Nielsen S.G., Goff M., Hesselbo S.P. et al. Thallium isotopes in early diagenetic pyrite – A paleoredox

proxy? // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2011. V. 75. № 21. P. 6690– 6704. https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.07.047.

Pattan J.N. Manganese micronodules: A possible indicator of sedimentary environments // Marine Geology. 1993. V. 113. № 3–4. P. 331–344. https://doi.org/10.1016/0025-3227(93)90026-R.

Pierce M.L., Moore C.B. Adsorption of arsenite and arsenate on amorphous iron hydroxide // Water Resources. 1982. V. 16. № 7. P. 1247–1253. https://doi.org/10.1016/0043-1354(82)90143-9.

Rackebrandt N., Kuhnert H., Groeneveld J. et al. Persisting maximum Agulhas leakage during MIS 14 indicated by massive Ethmodiscus oozes in the subtropical South Atlantic // Paleoceanography. 2011. V. 26. PA3202. P. 1–13. https://doi.org/10.1029/2010PA001990.

Rogers T.D.S., Hodkinson R.A., Cronan D.S. (2001): Hydrothermal Manganese Deposits from the Tonga-Kermadec Ridge and Lau Basin Region, Southwest Pacific // Marine Georesources and Geotechnology. 2001. V. 19. № 4. P. 245–268. https://doi.org/10.1080/106411901753335326.

Romero O., Schmider F. Occurrence of thick Ethmodiscus oozes associated with a terminal Mid-Pleistocene Transition event in the oligotrophic subtropical South Atlantic // Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaecology. 2006. V. 235. № 4. P. 321–329. https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2005.10.026.

Stoffers P., Schmitz W., Glasby G.P. et al. Mineralogy and geochemistry of sediments in the Southwestern Pacific Basin: Tahiti-East Pacific Rise-New Zealand // New Zealand Journal of Geology and Geophysics. 1985. V. 28. № 3. P.513–530. https://doi.org/10.1080/00288306.1985.10421204.

Stoffers P., Sioulas A., Glasby G.P. et al. Sediments and micronodules in the northern and central Peru Basin // Geologische Rundschau. 1984. V. 73. № 3. P. 1055–1080. https://doi.org/10.1007/BF01820888.

Winter B.L., Johnson C.M., Clark D.L. Geochemical constraints on the formation of Late Cenozoic ferromanganese micronodules from the central Arctic Ocean // Marine Geology. 1997. V. 138. № 1–2. P. 149–169. https://doi.org/10.1016/S0025-3227(97)00013-3.

Xiong Z., Li T., Algeo T. et al. Paleoproductivity and paleoredoxcobditions during late Pleistocene accumulation of laminated diatom mats in the tropical West Pacific // Chemical Geology. 2012. V. 334. P. 77–91. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.09.044.

ANOMALIES OF RARE ELEMENTS IN MANGANESE MICRONODULES FROM ETHMODISCUS OOZES IN THE BRAZIL BASIN OF THE ATLANTIC OCEAN

A.V. Dubinin, M.N. Rimskaya-Korsakova, T.P. Demidova

Shirshov Institute of Oceanology of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, 117997

The composition of manganese micronodules from miopelagic clays and Ethmodiscus oozes of the central part of the Brazil Basin (station 1537, R/V Akademik Sergei Vavilov) is considered. Micronodules were recovered from >50 μm fraction of sediments from the depth intervals of 300 to 305, 405 to 410 and 442 to 452 cm below seafloor. The composition of micronodules was determined in separate size fractions of 50–100, 100–250 and 250–500 μm after dissolution in 0.5N $NH_2OH \times HCl$ + 25% CH_3COOH. The contents of Co, Ni, Cu, Ce, Pb, W, Th, and Bi in micronodules of miopelagic clays were found to be higher than in micronodules from Ethmodiscus oozes. In the latter, the positive anomalies of Li, As, Mo, Cd, Tl, and U were revealed. The REE composition of micronodules in miopelagic clays is similar to the composition of hydrogenous crusts with a maximum in middle REE and a positive cerium anomaly. Micronodules of Ethmodiscus oozes have a positive Ce anomaly 2.8–3.8 and a deficiency of light lanthanides, similar to the composition of dissolved REEs in pore and bottom ocean waters. High accumulation of redox-sensitive elements in micronodules (As, Mo, V, and Cd) indicates an anaerobic stage in the post-sedimentary period in Ethmodiscus ooze caused by high biological productivity of waters. The formation of micronodules began during the period when the reducing conditions changed to oxidizing ones. Elements with low mobility (As, Mo, V, and Cd) accumulated in sediments and pore water during the anaerobic stage were then sorbed on Mn oxyhydroxides during the oxidation stage.

Keywords: ethmodiscus oozes, manganese micronodules, rare elements, Brazil Basin.

Поступила в редакцию 16.06.2020 г.
После доработки 16.08.2020 г.
Принята в печать 16.12.2020 г.