

Н. В. ЛОГВИНЕНКО, И. И. ВОЛКОВ, Е. Г. СОКОЛОВА

РОДОХРОЗИТ В ГЛУБОКОВОДНЫХ ОСАДКАХ ТИХОГО ОКЕАНА

(Представлено академиком Н. М. Страховым 22 XII 1970)

В 46-м рейсе «Витязя» в северо-западной части Тихого океана на ст. № 6171 (33°49'4 с. ш.; 151°22'0 в. д.; глубина 6000 м) были обнаружены родохрозитовые конкреции. Конкреции залегают в толще восстановленного серого глинистого ила на горизонте 220—225 см от поверхности дна. Ил тонкодисперсный, плотной консистенции. В его составе преобладают гид-

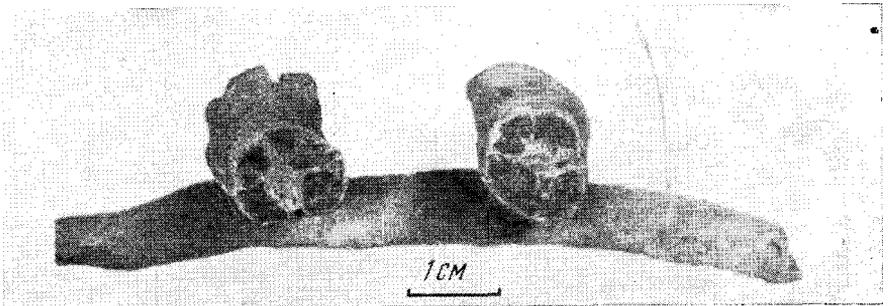


Рис. 1. Внешний вид конкреций карбоната марганца и сверху — конкреция в разломе

рослюда и монтмориллонит, в небольшом количестве присутствует хлорит и смешанно-слоистый минерал типа гидрослюда-монтмориллонит, а также тонкодисперсный кварц (см. табл. 2).

По данным полевых наблюдений, в горизонте, содержащем конкреции, рН 7,19, щелочность иловых вод 3,7 мг-экв/л, содержание аммонийного азота 2,45, Р 0,48 и Si 17,5 мг/л. Ниже и выше горизонта конкреций рН от 6,84 до 7,44. Несколько выше конкреций (горизонт 210 см) осадки содержат редкие и мелкие черные примазки гидротроилита.

По внешнему виду (рис. 1) конкреции напоминают куски веток дерева серого цвета диаметром 7—12 мм, длиной 4—8 см. В разрезе видно, что они состоят из ряда более плотных изогнутых стержней более темного цвета, сложенных почти чистым родохрозитом (ядро), и менее плотной массы (более светлой) из родохрозита с примесью глинистых частиц, выполняющей промежуточки между стержнями и образующей внешнюю оболочку конкреций.

Химический состав конкреций без разделения на ядро и внешнюю часть и пересчет карбонатных компонентов на сумму 100% приведены в табл. 1. На основании химического анализа формула карбонатного минерала приблизительно может быть представлена в следующем виде: $(\text{Mn}_{0,82}\text{Ca}_{0,14}\text{Mg}_{0,036}\text{Fe}_{0,003})\text{CO}_3$.

Данные рентгеноструктурного анализа (табл. 2) при сравнении их с эталонной рентгенограммой показывают наличие родохрозита — рефлекс 2,85Å с интенсивностью 10; 1,763 Å с интенсивностью 9 и др. По величине рефлекса от (3030), равного 1,379—1,381 Å, по диаграмме Кригера (6), содержание MnCO_3 в исследуемом родохрозите определяется как 75—77%, что отвечает химическому составу.

Термический фазовый анализ (рис. 2) показал типичную для родохрита кривую нагревания с глубоким эндотермическим эффектом в интервале 650—750°. Кривая потери веса дает основание к заключению, что в ядре конкреции содержится более 80% родохрита, а во внешней зоне около 70%. Характер кривой потери веса свидетельствует об одноактном выделении двуокиси углерода с максимумом около 600°, т. е. мы имеем дело с одним минеральным видом, а не с несколькими или с двойными солями. Небольшие деформации дифференциальной кривой нагревания в области низких температур (эндотермический эффект 100—200°) связаны с глинистыми примесями, что подтверждается рефлексом от (060), 1,500 Å в рентгенограмме, и органического вещества (экзотермический эффект 300—400°).

Кривая нагревания вмещающего ила из-за его полиминеральности невыразительна, однако основные термические эффекты гидрослюды и монтмориллонита проступают более или менее ясно.

Изучение в шлифах и иммерсии показало, что конкреции состоят почти целиком из пелитоморфного карбоната с размером частиц < 0,005 мм, и лишь изредка встречаются более крупные кристаллики. Показатели преломления карбонатного минерала определены в иммерсии: $N_o = 1,751 \pm 0,003$, $N_e = 1,587 \pm 0,002$. Для родохрита с изоморфной примесью кальция, магния и железа в количествах, соответствующих исследованному нами образцу, Кригер (6) указывает несколько более высокий показатель преломления: $N_o = 1,785$.

Таблица 2*

Ядро	Эталон родохрита (°)		Внешняя зона		Вмещающий конкреции ил						
	I	d/n, Å	I	d/n, Å	исходный		с Глико-лем		нагретый до 600°		
I	d/n, Å	I	d/n, Å	I	d/n, Å	I	d/n, Å	I	d/n, Å	I	d/n, Å
7	3,63	7	3,65	8	3,64			5	17,2	—	
10	2,85	10	2,85	10	2,85	4ш	14,8	2	14,2	4	14,3
4	2,37	4	2,38	3	2,37	5	10,4	3	10,8	4ш	10,2
4	2,08	4	2,18	3	2,11			5р	10,0	—	
7	1,994	5	1,990	6	1,992			3р	8,8	—	
2	1,807	3	1,809	2р	1,811	5	7,1	5	7,4	2ш	7,1
9	1,763	8	1,762	9	1,761	3	—	2р	6,2	—	
3	1,539	4	1,540	4р	1,542	3	5,0	4ш	4,9	2ш	5,0
1ш	1,498			3р	1,500	2р	4,7		—	3	4,7
3	1,461	4	1,457	4	1,462	2	4,2	2р	4,2	5	4,2
5	1,381	3	1,378	4	1,379	4	3,56	4	3,55	2	3,55
		1	1,309			10	3,34	10	3,33	10	3,33
		2	1,258			2р	3,19	2	3,18	4	3,18
						3	1,542				
						7ш	1,500				

* Пробы конкреций снимались в камеру РКУ, $D = 114$ мм, Fe-излучение. 40 кв, 14 ма, 20 час., аппарат УРС-55А. Пробы вмещающего ила снимали на дифрактометре УРС-50 Си-излучение. Аналитик В. Н. Герасимов.

под микроскопом свидетельствуют о том, что конкреции состоят из родохрита сложного состава — поликомпонентной изоморфной смеси карбонатов марганца, кальция, магния и железа. Карбонаты марганца аналогичного состава обнаружил Зен-Е-Ап (3) в осадках Тихого океана у берегов Перу и Чили, а Ф. Мангейм и др. (1, 2, 8) — в донных илах Балтийского моря. Кальциевый родохрит, содержащий 50—80% $MnCO_3$, из осадков Тихого океана был описан Д. Линном и Е. Бопнати (4).

Таблица 1*

Компонент	Содержание, вес. %	Пересчет карбонатных компонентов на 100%
SiO ₂	6,36	—
Al ₂ O ₃	1,59	—
FeO	0,17	0,19
Fe ₂ O ₃	0,89	—
TiO ₂	0,08	—
CaO	6,45	7,28
MgO	1,14	1,29
MnO	46,06	52,03
P ₂ O ₅	0,57	—
CO ₂	34,72	39,21
C _{орг}	0,50	—
Сумма	98,53	100,00

* Аналитик Е. Г. Соколова.

Исследуемые нами родохрозитовые конкреции образовались в раннем диагенезе осадков в тонкодисперсных илах, содержащих 0,26—0,74% $C_{орг}$ (рис. 3). Изучение распределения по вертикали колонки различных форм железа, марганца и серы показывает, что окислительно-восстановительные процессы в данных осадках сопровождаются интенсивным диагенетическим перераспределением железа и марганца и локализованным на-

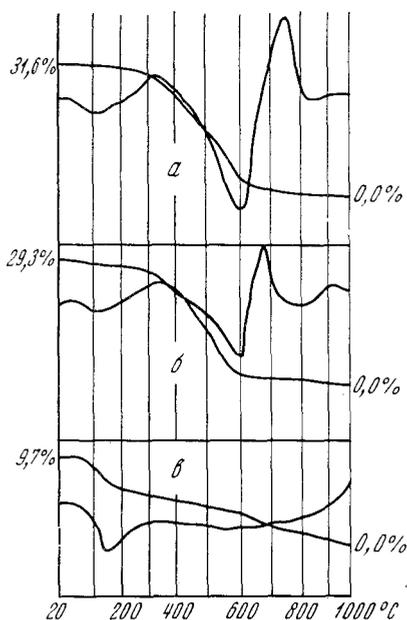


Рис. 2

Рис. 2. Результаты термического фазового анализа конкреций и вмещающих осадков. *a* — ядро, *b* — внешняя часть, *c* — вмещающая порода

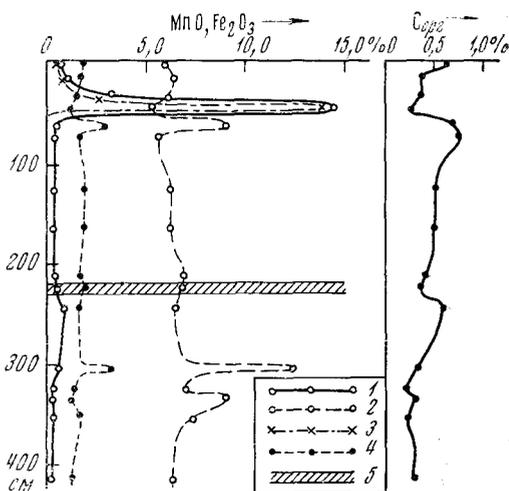


Рис. 3

Рис. 3. Распределение различных форм железа, марганца и органического вещества по вертикали колонки осадков ст. № 6171. 1 — $Mn_{общ}$, 2 — $Fe_{общ}$, 3 — Mn^{4+} , 4 — Fe реакционноспособное, 5 — слой осадков с конкрециями $MnCO_3$

накоплением их на различных горизонтах колонки. Верхний слой осадков до горизонта 50 см представлен окисленным илом, содержащим реакционноспособное железо только в виде Fe^{3+} , а марганец в основном в форме Mn^{4+} . В подстилающем горизонте 60—65 см Mn^{4+} исчезает полностью, а в составе легкоподвижного железа появляется небольшое количество Fe^{2+} . Ниже по колонке марганец представлен только в форме Mn^{2+} , а реакционноспособное железо включает Fe^{2+} и Fe^{3+} , чаще всего с преобладанием первого. Бактериальный процесс восстановления сульфатов очень слаб, проявляется только в слое осадков 120—225 см, причем имеет точечное развитие и не захватывает осадка в целом.

В распределении по колонке общего марганца наблюдается резко выраженный максимум в окисленной зоне на горизонте 40—45 см, здесь содержание MnO составляет 14,26%. Ниже концентрация марганца в осадках падает до 0,12—0,20% и снова немного повышается до 0,5% ниже горизонта залегания конкреций, в слое 240—308 см. Далее по колонке содержание MnO снова уменьшается до 0,12—0,17%. Слой осадков 220—225 см, включающий конкреции, содержит 0,13% MnO .

Распределение валового железа очень сходно с распределением марганца с той разницей, что максимумы железа смещены относительно марганца и располагаются всегда ниже по колонке. Первый максимум железа расположен на горизонте 60—65 см и содержит 8,85% Fe_2O_3 , вто-

рой — на горизонте 305—308 см, в восстановленной зоне, и содержит 12,26% Fe в расчете на Fe_2O_3 . Очень важно для понимания происходящих процессов, что эти максимумы связаны с увеличением подвижного железа в составе валового.

Происхождение максимумов Mn и Fe на контакте окисленной и восстановленной зон осадков объясняется перераспределением металлов в окислительно-восстановительных процессах; механизм этого явления был изучен ранее на примере осадков Черного и Средиземного морей (⁸⁻¹¹). Разделение марганца и железа в диагенезе при окислительно-восстановительных процессах было установлено В. Ф. Севастьяновым (¹¹). Fe и Mn, попадая в восстановленную зону осадков, восстанавливаются до двухвалентных, приобретают подвижность и мигрируют в форме бикарбонатов к контакту с окисленной зоной, где вновь окисляются и теряют подвижность. В результате такого перераспределения возникают прослои осадков на контакте окисленной и восстановленной зон, обогащенные Mn и Fe.

По-видимому, образование конкреций карбоната марганца связано с восстановительным процессом, приведшим к восстановлению четырехвалентного марганца и трехвалентного железа, ранее сконцентрированных в слое 305—340 см, аналогично тому, как сейчас в слое 40—65 см. Восстановительный процесс протекал медленно и под значительным слоем осадков. В результате не только железо, но и марганец не смогли в ходе миграции достигнуть контакта с окисленной зоной. Четырехвалентный марганец восстановился до Mn^{2+} ранее железа, и в ходе миграции двухвалентный марганец значительно опередил железо, которое сместилось очень немного вверх по колонке. Миграция бикарбоната марганца вверх к контакту с окисленной зоной проходила до тех пор, пока в результате уменьшения парциального давления CO_2 в иловой воде не наступило разложение $Mn(HCO_3)_2$ с выделением ядер кристаллизации $MnCO_3$ в слое осадков 220—225 см. В дальнейшем рост конкреций происходил благодаря стягиванию вещества в горизонтальной плоскости. Следует отметить, что отдельные мелкие зерна родохрозита наблюдаются под микроскопом в осадках выше и ниже слоя залегания конкреций.

Все сказанное позволяет сделать вывод, что сравнительная редкость карбонатных конкреций марганца в осадках океана объясняется весьма специфическими условиями образования их в диагенезе.

Для образования конкреций карбоната марганца благоприятные условия создаются в процессе диагенеза при невысоких содержаниях органического вещества в осадках. Такие условия наблюдаются в переходной зоне осадков океана: от прибрежных — сильновосстановленных к пелагическим — окисленным.

Южное отделение
Института океанологии им. П. П. Ширшова
Академии наук СССР
Геленджик

Поступило
8 IX 1970

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Т. И. Горшкова, *Донные отложения Балтийского моря*, Вильнюс, 1963.
² Ф. Т. Мангейм, *Сборн. Вопросы геохимии и геохронологии океана*, М., 1965.
³ Zen-E-An, *J. Sediment. Petrol.*, **29**, № 4 (1959). ⁴ D. C. Lunn, E. Vonnatti, *Marine Geol.*, **3**, № 6 (1965). ⁵ Р. М. Гаррелс, Ч. Л. Крайст, *Растворы, минералы, равновесия*, М., 1968. ⁶ J. Kriger, *Am. Mineralogist*, **15**, № 1 (1930). ⁷ В. И. Михеев, *Рентгенометрический определитель минералов*, М., 1957. ⁸ Л. Е. Штеренберг, Т. И. Горшкова, Е. М. Наткина, *Литол. и полезн. ископ.*, № 4 (1968). ⁹ В. Ф. Севастьянов, И. И. Волков, *Литол. и полезн. ископ.*, № 4 (1964). ¹⁰ И. И. Волков, В. Ф. Севастьянов, *Сборн. Геохимия осадочных пород и руд*, «Наука», 1968. ¹¹ В. Ф. Севастьянов, *Литол. и полезн. ископ.*, № 1 (1968).