

УДК 552.124.4

ЖЕЛЕЗОМАРГАНЦЕВЫЕ КОНКРЕЦИИ КАРСКОГО МОРЯ**Дроздова А.Н., Шульга Н.А.***Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, Москва, e-mail: adrozдова@ocean.ru*

Представлены данные о 20 образцах железомарганцевых конкреций (ЖМК) и 3 образцах подстилающих осадков, отобранных в 2013–2015 гг. в Карском море. Подготовка образцов ЖМК включала: 1) высушивание образцов конкреций и осадков; 2) измельчение образцов; 3) отбор навесок для дальнейших исследований; 4) выделение липидной фракции органического вещества (ОВ) хлористым метилом. Элементный состав конкреций определен методами атомно-эмиссионной спектроскопии и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, содержания органического углерода (C_{org}) методом сухого сжигания при 900 °C. Для исследования липидной фракции ОВ применялась газовая хроматография с масс-спектральным детектированием. Установлено, что даже в пределах одной станции/полигона состав ЖМК варьируется в широких пределах: содержание железа может различаться в 2 раза, а марганца – в 4 раза. На полигоне к западу от полуострова Ямал валовое содержание Fe и Mn варьируется в пределах 8,9–23,5% и 4,3–21,0% соответственно, что сопоставимо с данными, полученными для образцов из желоба Воронина. Показано, что, в отличие от железомарганцевых конкреций Карского моря, где содержание железа и марганца варьируется в диапазонах 4,1–25,4% и 2,0–27,6% соответственно, в конкрециях моря Лаптевых содержание марганца значительно ниже и составляет 0,59%. Таким образом, соотношение Mn/Fe составило 0,04, что примерно на порядок ниже значений, зафиксированных для ЖМК Карского моря (0,2–2,62). Содержание C_{org} в проанализированных образцах ЖМК составляет в среднем 0,78% и варьируется в пределах 0,39–1,06%. Во всех изученных образцах ЖМК установлено наличие n-алканов C12–C33, их концентрация составляет 0,19–8,05 мкг/г сухого вещества и колебания величины не зависят от места отбора образцов. На основании молекулярного распределения n-алканов в образцах, отобранных в 129-м рейсе НИС «Профессор Штокман», выделены 2 типа органического вещества конкреций – ОВ терригенного происхождения и ОВ смешанного типа (планктоногенно-терригенное ОВ).

Ключевые слова: железомарганцевые конкреции, Карское море, рудные элементы, органическое вещество, марганец

FERROMANGANESE NODULES OF KARA SEA**Drozdova A.N., Shulga N.A.***Shirshov Institute of Oceanology, Russian Academy of Sciences, Moscow, e-mail: adrozдова@ocean.ru*

We present data on 20 samples of ferromanganese nodules (FMN) and 3 samples of sediments sampled in 2013–2015 in the Kara Sea. The FMN samples were prepared by step-by-step procedure: 1) drying of samples of nodules and sediments; 2) samples grinding; 3) sub-sampling; 4) extraction of the lipid fraction of organic matter (OM) by dichloromethane. The elemental composition of nodules is determined by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry and mass spectrometry, organic carbon content (C_{org}) by a dry combustion at 900 °C. The lipid fraction of OM has been studied by gas chromatography with mass-spectral detection. The composition of FMN showed a strong variability even within a single station: 2-fold variation of the iron content, and 4-fold variation of the manganese content. The total content of Fe and Mn varies between 8.9 – 23.5% and 4.3 – 21.0%, respectively in the area west of the Yamal Peninsula, which is comparable to those in the Voronin trough. In contrast to the Kara Sea, where the content of iron and manganese varies in the ranges 4.1 – 25.4% and 2.0–27.6%, respectively, the manganese content in the Laptev Sea FMN is much lower (0.59%). Thus, the Mn/Fe ratio was 0.04, which is about an order of magnitude lower than for the FMN of the Kara Sea (0.2 – 2.62). The average content of C_{org} in studied FMN is about 0.78% and (total variation within range 0.39–1.06%). N-alkanes (C12 to C33) in all FMN samples, and their concentration is 0.19–8.05 µg/g for dry matter and do not depend on the sampling area. Based on the molecular distribution of n-alkanes in the samples selected in the cruise 129 of R/V Professor Shtokman, two types of organic matter of nodules were isolated (terrigenous OM and mixed type planktonogenic-terrigenous OM).

Keywords: ferromanganese nodules, Kara Sea, ore elements, organic matter, manganese

Образование железомарганцевых конкреций (ЖМК) – это глобальное природное явление, происходящее в пределах сложной пограничной природной системы вода – дно, где взаимодействуют гидродинамические, физико-химические, биологические и микробиологические процессы [1–4]. Изучению ЖМК посвящено огромное число работ, в которых наибольшее внимание уделяется элементному и минеральному составу ЖМК. Было показано, что состав ЖМК очень разнообразен. Так, например, по некоторым оценкам содержание марганца

в шельфовых ЖМК Арктического региона составляет 1,1–31,2%, Ni 0,003–0,031%, Cu 0,001–0,018%, и Co 0,003–0,029%, то есть содержание основных рудных элементов в различных ЖМК может отличаться более чем на порядок [5, 6]. По имеющимся литературным данным железо и марганец поступают в конкреции континентального шельфа из толщи осадков. Наиболее интенсивно протекает процесс в осадках районов с высокой биологической продуктивностью, характеризующихся большим исходным содержанием органического углерода

да [7]. В то же время в научном сообществе до сих пор не сформировалось единого мнения относительно механизма формирования конкреций и источника поступления рудных элементов и микроэлементов к поверхности ЖМК. Поэтому комплексное изучение закономерностей изменения состава ЖМК в зависимости от условий окружающей среды является актуальным.

В этом плане большой интерес представляет Карское море. Во-первых, на данный момент здесь обнаружено два участка скопления ЖМК, площадью 16,4 и 6,9 тыс. км² и ресурсы оценены в 24,6 и 10,3 млн т [8]. Во-вторых, Карское море представляет собой пограничный бассейн между западной и восточной Российской Арктикой. Это типичное краевое сибирское арктическое море, в котором выделены активные пограничные зоны и границы раздела, наибольшее значение из которых имеют границы река – море и вода – грунт. Поэтому многие процессы, происходящие на Карском шельфе, можно считать характерными для огромной области Арктического региона. В-третьих, накоплен богатый материал по физическим, гидрохимическим и геохимическим особенностям экосистемы Карского

моря. Целью данной работы было изучение состава ЖМК Карского моря для выявления факторов, влияющих на концентрирование элементов в ЖМК.

Материалы и методы исследования

Была выполнена пробоподготовка и анализ 20 образцов железомарганцевых конкреций (ЖМК) и 3 образцов подстилающих осадков, отобранных в 2013, 2014 и 2015 гг. в Карском море в ходе 128-го и 129-го рейсов НИС «Профессор Штокман» и 63-го рейса НИС «Академик Мстислав Келдыш». Станции отбора проб представлены на рис. 1.

Для выявления особенностей элементного состава ЖМК Карского моря по сравнению с другими шельфовыми морями Российской Арктики в 78-м рейсе НИС «Академик М.А. Лаврентьев» (2016 г.) в центральной части Чаунской губы (Восточно-Сибирское море) были отобраны образцы конкреций, представляющие собой хрупкие шаровидные образования тёмно-коричневого цвета (рис. 2). Диаметр конкреций не превышал 5 см и составлял в среднем 2–3 см. Глубина залегания конкреций – 17 м. Также была выполнена пробоподготовка и изучение химического состава образцов железистых конкреций, обнаруженных в море Лаптевых с области континентального склона на глубине 86 м. Образцы были обнаружены на единственной станции в 63-м рейсе НИС «Академик Мстислав Келдыш» в 2015 году и представляли собой круглые и овальные тонкие пластины бурого цвета диаметром 3–4 см.

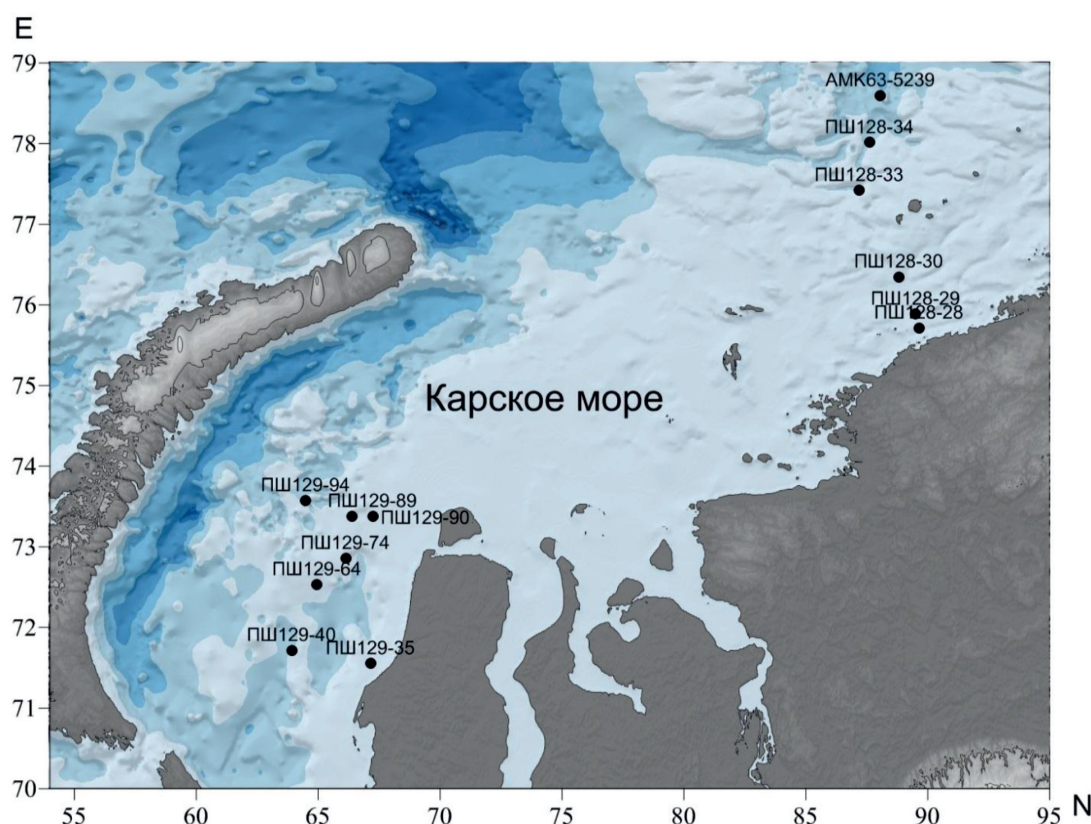


Рис. 1. Станции 128-го и 129-го рейсов НИС «Профессор Штокман» и 63-го рейса НИС «Академик Мстислав Келдыш», на которых были обнаружены железомарганцевые конкреции



Рис. 2. Конкреции, отобранные в центральной части Чаунской губы (Восточно-Сибирское море)

Таблица 1

Пробоподготовка и анализ образцов конкреций

	Определение элементного состава	Исследования липидной фракции ОВ	Определение содержания $C_{орг}$
Пробоподготовка			
Высушивание конкреций при 40 °С	+	+	+
Измельчение образцов	+	+	+
Навеска, г	0,1	50	0,2
Выделение липидной фракции ОВ	–	+	–
Количество образцов	20	10	20
Анализ			
Метод анализа	ИСП-АЭС, ИСП-МС	ГХ-МС	Высокотемпературное сжигание
Количество образцов	20	10	20

Подготовка образцов ЖМК и осадков для изучения химического состава, исследования липидной фракции органического вещества (ОВ), определения органического углерода и определения элементного состава верхней рудной оболочки конкреций включала:

1. Высушивание образцов конкреций и осадков при 40 °С.
2. Измельчение образцов в агатовой ступке.
3. Отбор навесок каждого образца согласно табл. 1.
4. Выделение липидной фракции ОВ хлористым метилом с использованием ультразвуковой бани.

Изучение элементного состава ЖМК и осадков осуществлялось методами атомно-эмиссионной спектроскопии и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС, ИСП-МС) согласно методике, представленной в работе [9]. Образцы растворяли в открытой системе и использовали стабильные изотопы для контроля стадии растворения для каждого анализируемого образца. Определение содержания органического углерода ($C_{орг}$) проводилось методом высокотемпературного сжигания при 900 °С.

Для исследования липидной фракции ОВ применялась газовая хроматография с масс-спектральным детектированием. Разделение *n*-алканов методом ГХ-МС производилось с использованием кварцевой капиллярной колонки Restek с нанесенной неподвижной фазой Rxi-5Sil MS (30 м×0,25 мм×0,25 мкм) при следующих условиях определения: нагрев с 60 ° до 300 °С со скоростью 4 °С/мин, изотермический режим при 300 °С в течение 30 мин. В качестве газа-носителя использовался гелий. Расход газа через колонку – 1,2 мл/мин. Температура инжектора – 300 °С, детектора – 320 °С, режим ввода пробы – splitless. Детектирование проходило по полному ионному току (SCAN от 50 до 500 *m/z*, 70 эВ). Для количественных расчетов использовался внутренний стандарт – сквалан.

**Результаты исследования
и их обсуждение**

Результаты элементного анализа нескольких образцов ЖМК, отобранных в 125-м рейсе НИС «Профессор Штокман» 2013 г.

опубликованы в работе [10]. Для того чтобы оценить вариабельность состава ЖМК в рамках одного полигона/станции, в ходе данного проекта были дополнительно проанализированы образцы ЖМК со станций 28, 29, 30 и 34. Показано, что состав ЖМК варьируется в широких пределах, результаты определения основных рудных элементов – железа и марганца – представлены в табл. 2.

На примере образцов из желоба Воронина показано, что наибольшее обогащение конкреций по сравнению с подстилающими осадками (в 2–30 раз) наблюдается для следующих элементов: Co, Ni, Cu, Zn, As, Sr и Mo.

ЖМК, отобранные в 129-м рейсе НИС «Профессор Штокман», были проанализированы впервые. Результаты определения 40 элементов представлены в табл. 3. На полигоне к западу от полуострова Ямал валовое содержание Fe и Mn варьируется в пределах 8,9–23,5 % и 4,3–21,0 %, соответственно, что сопоставимо с данными, полученными для образцов из желоба Воронина. Содержание редкоземельных элементов

несколько ниже. Зафиксировано низкое содержание Mo на ст. 74 (84,4 мкг/г) и крайне высокое его содержание на соседней ст. 64 (506 мкг/г). Средние содержания Ni, Co, Cu и Zn составили 128,5, 148,5, 35,8 и 85,2 мкг/г.

Для выявления особенностей элементного состава ЖМК Карского моря по сравнению с другими шельфовыми морями Российской Арктики, методами ИСП-АЭС и ИСП-МС были проанализированы образцы железистых конкреций, обнаруженных в море Лаптевых в области континентального склона на глубине 86 м (табл. 4). Показано, что, в отличие от железомарганцевых конкреций Карского моря, где содержание железа и марганца варьируется в диапазонах 4,1–25,4 % и 2,0–27,6 % соответственно, в конкрециях моря Лаптевых содержание марганца значительно ниже и составляет 0,59 %. Таким образом, соотношение Mn/Fe составило 0,04, что примерно на порядок ниже значений, зафиксированных для ЖМК Карского моря (0,2–2,62). Также в образцах конкреций моря Лаптевых отмечено пониженное содержание молибдена.

Таблица 2

Содержание железа и марганца в образцах ЖМК из желоба Воронина, 128-й рейс НИС «Профессор Штокман» в Карском море

Станция	Содержание Mn, %			Содержание Fe, %		
	min	max	среднее	min	max	среднее
28 (4 образца)	11,1	26,7	20,0	7,6	16,7	11,7
29 (5 образцов)	7,0	27,6	20,7	6,3	8,7	7,7
30 (2 образца)	2,3	6,3	4,3	17,1	23,9	20,5
34 (5 образцов)	7,4	10,2	8,5	15,5	22,0	18,8

Таблица 3

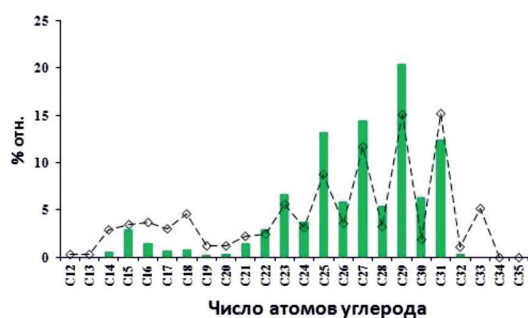
Химический состав ЖМК, со ст. АМК63-5239 в Карском море

Элемент	Содержание, % мас.	Элемент	Содержание, мкг/г	Элемент	Содержание, мкг/г
Al	6,09	Li	38,5	Ag	< 0,1
P	0,32	Be	1,5	Cd	1,1
K	1,72	V	457	Sb	6,7
Na	1,96	Cr	48,4	Ba	592
Mg	0,77	Co	61,8	Hf	2,7
S	0,06	Ni	165	W	7,0
Ca	0,66	Cu	47,6	Tl	5,7
Ti	0,34	Zn	188,5	Pb	36,9
Mn	1,93	Ga	16,1	Bi	0,079
Fe	9,85	As	287	Th	6,3
Mn/Fe	0,20	Sr	281	U	3,0
		Mo	55,5	ΣРЗЭ	160,7

Таблица 4

Элементный состав конкреций со ст. АМК63-5228, море Лаптевых

Элемент	Содержание % мас.	Элемент	Содержание, мкг/г	Элемент	Содержание, мкг/г
Al	6,94	Li	41,9	Mo	15,9
P	0,57	Be	2,2	Sb	3,8
K	2,24	Sc	9,4	Cs	5,3
Na	1,63	V	374	Ba	488
Mg	1,20	Co	38,7	$\Sigma P3Э$	170,4
S	0,06	Ni	45,5	Hf	3,2
Ca	0,63	Cu	7,2	Ta	0,75
Ti	0,32	Zn	156	W	2,5
Mn	0,59	Ga	15,7	Ir	< ПО
Fe	15,4	Se	< ПО	Pt	< ПО
Mn/Fe	0,04	Rb	95,0	Au	< ПО
		Sr	222	Hg	—
		Y	26,6	Tl	0,72
		Zr	109	Pb	24,9
		Nb	9,3	Bi	0,22



а



б

Рис. 3. Распределение *n*-алканов в образцах ЖМК в зависимости от типа ОВ; а – мономодальное распределение, характерное для ОВ терригенного происхождения; б – бимодальное распределение, свидетельствует о смешанном планктоногенно-терригенном источнике ОВ

Содержание $C_{орг}$ в проанализированных образцах ЖМК составило в среднем 0,78 % и варьировалось в пределах 0,39–1,06 %. Неравномерное распределение концентраций $C_{орг}$ также характерно для осадков Карского моря. Во всех изученных образцах ЖМК установлено наличие *n*-алканов C_{12-33} , концентрация составляет 0,19–8,05 мкг/г сухого вещества и колебания величины не зависят от места отбора образцов.

Анализ хроматограмм и группового распределения *n*-алканов позволил выделить два основных типа органического вещества. Первый тип характеризуется мономодальным распределением (рис. 3, а). В составе *n*-алканов высокомолекулярные гомологи, генетически

связанные с наземной растительностью, отчетливо преобладают над низкомолекулярными. Максимумы концентрации приходятся на $n-C_{27}$, $n-C_{29}$, $n-C_{31}$, и наблюдается наличие преимущественно нечетных *n*-алканов, что характерно для остатков восков сосудистых растений. Подобное распределение углеводородов является специфичным для осадков Карского моря. Второй тип ОВ характеризуется бимодальным распределением (рис. 3, б), которое отражает смешанный планктоногенно-терригенный источник исходного ОВ, при этом доля углеводородов автохтонного происхождения выше. Наблюдаемое плавное распределение *n*-алканов в низкомолекулярной области отражает вклад планктоногенного

и бактериально преобразованного ОВ при формировании конкреций. Рассчитанные значения индекса нечетности для высокомолекулярных гомологов указывают на привнесение свежего, слабо преобразованного терригенного материала, поступающего на арктический шельф с водами сибирских рек. Схожие результаты были получены ранее для железомарганцевых конкреций из желоба Воронина.

Заключение

В ходе выполнения проекта будут получены новые данные по содержанию 45 элементов (включая макро- и микроэлементы) в железомарганцевых конкрециях Карского моря. Вместе с ранее опубликованными эти данные, позволят уточнить имеющиеся оценки средних содержаний металлов в шельфовых ЖМК исследуемого региона. Установлены характерные органо-геохимические маркеры генезиса органического вещества железомарганцевых конкреций и вмещающих осадков, оценено их количество, распределение и возможное влияние на содержание рудных элементов в ЖМК. Полученные данные позволят сопоставить химический состав ЖМК с литологическими, физико-химическими, гидрохимическими и биогеохимическими факторами среды.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-35-00550-мол_а.

Список литературы

1. Roy S. Environments and processes of manganese deposition // *Economic Geology*. – 1992. – vol. 87. – P. 1218–1236.
2. Авдонин В.В., Сергеева Н.Е., Ван К.В. Генетические особенности состава и строения железомарганцевых конкреций // *Известия высших учебных заведений. Геология и разведка*. – 2007. – № 6. – С. 49–55.
3. Батурин Г.Н. Геохимия железомарганцевых конкреций океана. – М.: Наука, 1986. – 327 с.
4. Батурин Г.Н. Геохимия железомарганцевых конкреций Финского залива, Балтийское море // *Литология и полезные ископаемые*. – 2009. – № 5. – С. 451–467.
5. Батурин Г.Н. Вариации состава железомарганцевых конкреций Карского моря // *Океанология*. – 2011. – Т. 51, № 1. – С. 153–161.
6. Колесник О.Н., Колесник А.Н. Особенности химического и минерального состава железо-марганцевых конкреций Чукотского моря // *Геология и геофизика*. – 2013. – Т. 7, № 54. – С. 853–866.
7. Савенко В.С. О физико-химическом механизме диагенетического формирования современных океанских фосфоритов // *Геохимия*. – 2010. – № 2. – С. 208–215.
8. Шельфовые железомарганцевые конкреции – новый вид минерального сырья / А.М. Иванова [и др.] // *Минеральные ресурсы России*. – 2006. – № 6. – С. 14–19.
9. Использование стабильных изотопов в массовом анализе образцов горных пород, грунтов, почв и донных отложений методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой / В.К. Карандашев [и др.] // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. – 2016. – Т. 82, № 7. – С. 6–15.
10. Шульга Н.А., Дроздова А.Н., Пересыпкин В.И. Железомарганцевые конкреции Карского моря: связь органического вещества с рудными элементами // *ДАН*. – 2017. – Т. 472, № 6. – С. 697–700.