

АЛЕКСЕЙ ИГОРЕВИЧ МАРУШКИН*

РОЛЬ БИОГЕННОГО ФАКТОРА В ФОРМИРОВАНИИ ПЕЛАГИЧЕСКИХ ЖЕЛЕЗОМАРГАНЦЕВЫХ КОНКРЕЦИЙ

(Рис. 4, Табл. 1)

Резюме: Для решения вопроса об участии биогенного фактора в формировании пелагических железомарганцевых конкреций исследовано органическое вещество, входящее в состав конкреций и вмещающих осадков северо-восточной котловины Тихого океана. Выполнены массовые определения концентраций и изотопного состава С орг., изучены компонентный состав органического вещества, и впервые газовая фаза конкреций, которая частично является продуктом разложения органического вещества. Полученные данные обработаны с применением методов математической статистики. Установлено, что при образовании железомарганцевых конкреций биогенный фактор не имеет решающего значения.

Abstract: Organic matter from nodules and enclosing sediments from north-east basin of Pacific ocean was studied for decision of a question about participation of biogenic factor in formation of pelagic ferromanganese nodules. The mass determination of concentration and isotopic composition of organic carbon were carried out; the component composition of organic matter and for the first time the gas phase of nodules, which partially is a product of decomposition of organic matter, were studied. Data were received has been treatment with apply of methods of mathematic statistics. It was determined that biogenic factor has of no decisive importance in formation of ferromanganese nodules.

Пелагические железомарганцевые конкреции, второе по потенциальному экономическому значению полезное ископаемое дна океанов, не являются в настоящее время геологической диковинкой. Широкомасштабные морские работы, направленные на поиск и разведку месторождений железомарганцевых конкреций поставляют богатый материал для исследований. В результате детально изучены минерало-геохимические особенности конкреционных образований разных типов в различных частях Мирового океана. Несмотря на это, вопрос о генезисе железомарганцевых конкреций остается открытым. Дискутируются различные гипотезы, среди которых осадочно-диагенетическая является приоритетной (Скорова, 1979). Однако с повестки дня не снимаются и другие генетические построения.

Вероятным считается участие в образовании пелагических конкреций биогенного фактора. Его действие связывается с предположением о ведущей роли органо-минеральных комков или пеллет в осаждении марганца на океаническое дно, участием железобактерий в окислении этого элемента, решающим влиянием органического вещества на ход диагенетических процессов в пелагических осадках и др. (Кечич, 1984; Лисицин, 1983; Лазуренко — Корюхин, 1982; Батурин — Дубин

Канд. геол.-мин. наук А. И. Марушкин, Институт геологии и геохимии горючих ископаемых АН УССР, г. Львов, Научная, 3а, 290 047 Львов.

чук, 1986, Савенко, 1984). Конкреции даже рассматриваются как конечный продукт биогеохимических реакций (Батурин, 1984). При любом из перечисленных вариантов, следы воздействия биогенного фактора на конкрециобразование, по-видимому, можно выявить лишь при скрупулезном сравнении органического вещества в конкрециях и вмещающих осадках.

Материалом для наших исследований послужили пелагические железомарганцевые конкреции и осадки Тихого океана. Осадки, в большинстве случаев, представлены коричневыми радиоляриево-глинистыми илами. Коллекция конкреций, явившихся основными объектами исследований, характеризует различные морфологические типы этих образований.

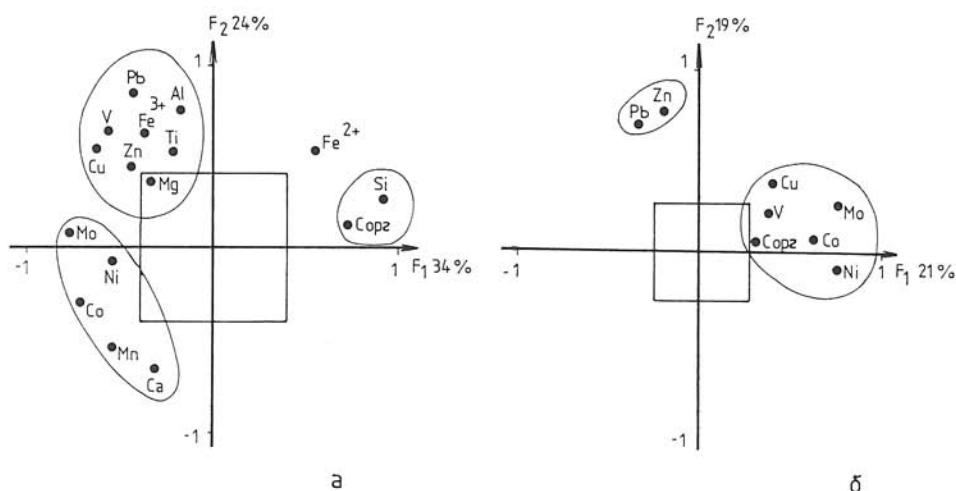


Рис. 1. Компонентные диаграммы признаков состава пелагических донных осадков (а) и железомарганцевых конкреций (б).

Количественный и качественный состав органического вещества изучался с применением методик титриметрического определения концентраций С орг., изотопного анализа органического углерода, ИК спектроскопии экстрагированных фракций. Впервые определялась газовая фаза конкреций. Необходимо отметить, что все исследования проводились после хранения проб в течение нескольких месяцев и, несмотря на герметичную упаковку, это отчасти могло сказаться на компонентном составе органического вещества и газов.

Содержание С орг. в донных осадках составляет в среднем 0,24 % при небольших колебаниях этой величины от 0,15 до 0,34 %. Данные по концентрациям органического углерода с параллельно выполненными силикатными химическими и спектральными анализами были сгруппированы в выборку и подвергнуты математической обработке (МГК). На компонентной диаграмме признаков состава осадков, являющейся гра-

фическим выражением результатов факторного анализа (Рис. 1а) в поле I-II факторов элементы образуют группы, выделенные замкнутыми линиями. Наиболее четко проявляются доминирующая по количеству элементов ассоциация Mg, Fe, Ti, Al, Pb, Zn, V, Cu а также Si, С орг. Менее компактной выглядит группа Mn, Co, Ni, Mo, Ca. Объединение элементов отражает общность их генезиса и соответствует преимущественным формам нахождения в осадке. Первая группа представляет собой парагенетическую ассоциацию (Смирнов, 1981) терригенных элементов, вторая — биогенных и третья — аутигенных.

В биогенной ассоциации кремний связан главным образом в остатках кремнистых организмов (радиолярий), что подтверждено минералогическим анализом. Следовательно выявленная связь С орг. с Si свидетельствует о поступлении основной массы органического вещества на дно пелагиали в виде отмерших организмов или продуктов их жизнедеятельности. Интенсивность накопления С орг., Si определяется I фактором, описывающим, очевидно, биологическую продуктивность океана.

Аналитическими методами установлено, что с органическим веществом в пелагические осадки поступает ряд элементов, в частности марганец. Однако эта зависимость не получила отражения на диаграмме, что по нашему мнению связано с действием диагенетических процессов перераспределяющих элементы.

Железомарганцевые конкреции характеризуются содержаниями С орг. равными 0,08—0,09 ‰, что приблизительно в 3—4 раза меньше, чем в осадках. По результатам факторного анализа (Рис. 1б) в конкрециях выделяются две устойчивые парагенетические ассоциации элементов, соответствующие группе железа (Pb, Zn) и группе марганца (Co, Ni, Cu, Mo, V, С орг.). Наблюдаемое фракционирование элементов происходит, как известно, за счет различной подвижности железа и марганца при седиментационно-диагенетических процессах образования железомарганцевых конкреций (Волков, 1979).

Ассоциация С орг., Co, Ni, Cu, Mo, V указывает на нахождение органического углерода в марганцевой фазе конкреций. Однако роль органического углерода в геохимии конкреций незначительна, о чем свидетельствует расположение на компонентной диаграмме точки С орг. вблизи порога значимости факторных нагрузок. Подобная особенность прослеживается также на факторных диаграммах признаков состава железомарганцевых конкреций Индийского океана (Шнюков — Янчук и др., 1982) и может иметь значение общей закономерности.

Впервые нами проведено изучение соотношения изотопов углерода органического вещества конкреций. На основании 104 определений установлено, что величина $\delta^{13}\text{C}$ колеблется от -19 до $-26,5$ ‰, среднее значение равно -21 ‰, что близко значению $\delta^{13}\text{C} = -22$ ‰ донных осадков Тихого океана (Галимов — Коди́на, 1982). Изотопный состав органического углерода служит важнейшим критерием его природы. Близкие границы изменений, подобие средних значений величины $\delta^{13}\text{C}$ орг. отражают, очевидно, единое происхождение органического вещества конкреций и осадков (Рис. 2). В пелагических областях океана, значительно удаленных от суши, основным продуцентом биомас-

сы донных образований являются морские организмы $\delta^{13}\text{C}$ которых изменяется от -22 до -32 ‰ (Галимов — Кодина, 1982). Если учесть, что в результате деструкции и минерализации исходной биомассы происходит обогащение керогена изотопом ^{12}C на $4-5$ ‰, то цифры характеризующие соотношение стабильных изотопов углерода органического вещества конкреций и осадков совпадут с вышеприведенными данными по морским организмам.

В конкрециях и осадках методом ИК спектроскопии изучен качественный состав битумоидных фракций, которые экстрагировались в аппарате Сокслета бензол-метанольной смесью. Выход фракции составлял от $0,05$ ‰ на навеску образца конкреции до $1,01$ ‰ в осадках.

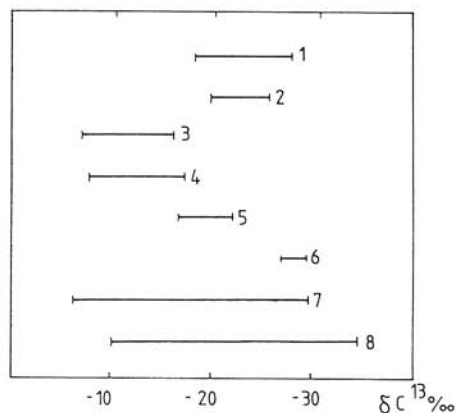


Рис. 2. Вариации изотопного состава углерода органического вещества

Пояснения: 1 — морские илы; 2 — железомарганцевые конкреции; 3 — морские растения; 4 — морские животные; 5, 6 — морской планктон; 7 — пресноводные растения; 8 — наземные растения.

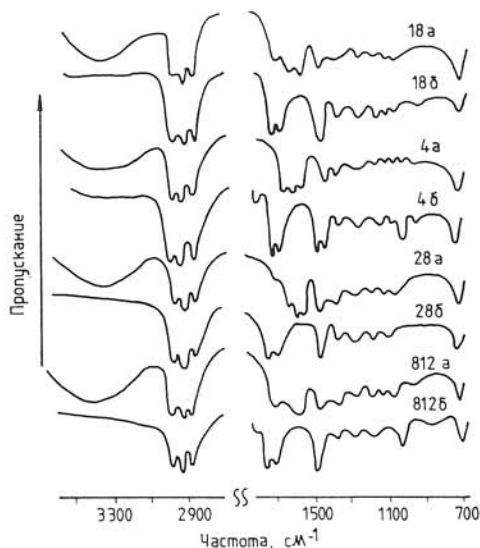


Рис. 3. ИК спектры битумоида органического вещества конкреций (а) и вмещающих осадков (б).

На полученных ИК спектрах, кроме отдельно расположенных пиков $3400, 720\text{ см}^{-1}$, можно выделить три широкие области интенсивного поглощения, ограниченные частотами $2960-2860$, $1800-1470$, $1400-1000\text{ см}^{-1}$ (Рис. 3). В интервале $2960-2860\text{ см}^{-1}$, где постоянно присутствуют полосы поглощения $2960, 2920, 2860\text{ см}^{-1}$, обусловленные наличием алифатических цепей, спектры имеют одинаковый характер. Подобием характеризуются серии слабых пиков в области $1400-1000\text{ см}^{-1}$. Слабая полоса 720 см^{-1} , характерная для длинных углеводородных цепей, проявляется на всех спектрах битумоидов.

Таблица 1

Состав газов железомарганцевых конкреций (об. %)

газы	пелагические			морские		
	нормальный анализ, есть вода (n = 42)		вода удалена	нормальный анализ, есть вода (n = 10)		вода удалена
	$\bar{x}$	s		$\bar{x}$	s	
CH ₄	1,7	1,4	—	0	0	—
CO ₂	47,6	19,1	100	64,8	21,2	100
H ₂	21,6	12,7	—	12,2	5,9	—
N ₂	29,0	9,8	—	22,9	13,5	—

Главные отличия между битумоидами наблюдаются в области 1800—1470 см⁻¹. У битумоидов осадков здесь обнаруживается хорошо выраженный пик 1470 см⁻¹, проявляющийся за счет колебания связи С-Н групп CH₂ и CH₃ и сливающиеся в одну полосу поглощения пики 1710, 1740 см⁻¹. Первая частота отвечает валентным колебаниям карбонильных С=О группировок, сопряженных с ароматическими структурами, вторая — валентным колебаниям С=О групп алифатических сложных эфиров. Спектры битумоида конкреций характеризуются размазанными очертаниями пика 1470 см⁻¹, исчезновением пика 1740 см⁻¹ при резком уменьшении интенсивности 1710 см⁻¹. Появляется хорошо разрешенная группа полос поглощения 1640—1560 см⁻¹, отвечающих плоскостным колебаниям ароматического кольца. Особенностью битумоида конкреций является также присутствие ОН-групп, что отражается в появлении интенсивной полосы поглощения 3400 см⁻¹. Интерпретация ИК спектров проведена согласно литературным данным (Беллами, 1957).

Таким образом, в результате ИК спектроскопических исследований установлено, что в битумоидах осадков преобладают структуры алифатического типа, тогда как в битумоидах конкреций значительную роль играет ароматика. Подобное качественное изменение состава отражает более глубокую степень преобразования органического вещества конкреций по сравнению с осадками (La Plante, 1974). Сделанный вывод совпадает с данными работы Романкевича (1984).

Новой методикой, примененной к изучению железомарганцевых конкреций, является газовый масс-спектрометрический анализ (Марушкин — Корсаков и др., 1985), в ходе которого газовая фаза извлекалась при дроблении образца в вакууме. Оказалось, что в поровом пространстве конкреций заключены CH₄, N₂, H₂ и CO₂. Выполненные анализы показывают повышенные содержания CO₂ по сравнению с N₂, H₂ и при минимальных количествах CH₄ (табл. 1). Обязательным компонентом является вода. При ее полном удалении путем отсушки, вымора-

живания, испарения в вакууме, единственным поддающимся определению газом оставался CO_2 .

Уже данный факт, учитывая способ выделения газов, позволяет предположить сингенетичную природу CO_2 , который консервируется, очевидно, в герметично изолированных микропустотах. Напротив, несомненную связь с находящейся в конкрециях морской водой проявляют CH_4 , H_2 , N_2 . Такое распределение газов подтверждается факторным анализом, проведенным по результатам нормального газового анализа с привлечением данных по химическому составу конкреций. На компонентной диаграмме признаков (Рис. 4) выделяются ассоциации CO_2 , С орг.;

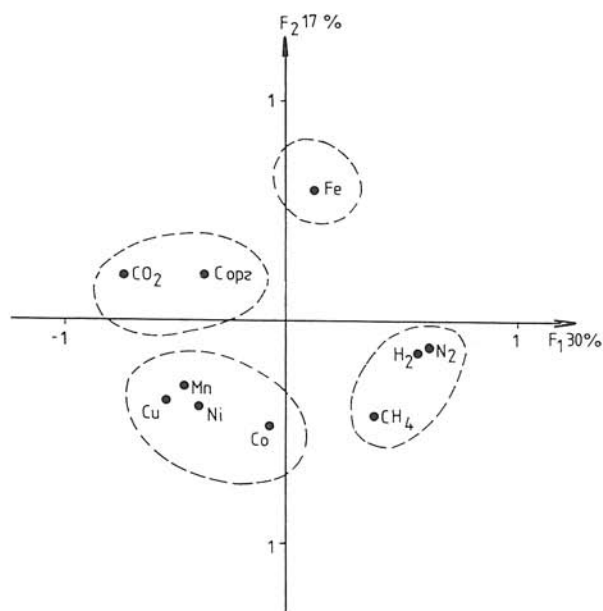


Рис. 4. Компонентная диаграмма признаков газового и химического состава железомарганцевых конкреций.

Mn, Co, Ni, Cu, Fe и CH_4 , H_2 , N_2 . Тесную связь CO_2 С орг. можно интерпретировать как генетическую, тем более, что углекислому газу, как и в экспериментах, действием I фактора противостоит группа остальных газов. Сопоставление результатов газового анализа пелагических и морских (Балтийское, Белое моря) конкреций показало, что и в последних единственным компонентом газовой фазы после удаления воды остается CO_2 , несмотря на абсолютно разные физико-химические условия и механизм конкрециобразования.

На основании проведенного комплекса исследований можно заключить следующее. Изотопные данные свидетельствуют, что органическое вещество железомарганцевых конкреций и вмещающих осадков имеет

одинаковую природу. Его источником, по-видимому, являются морские микроорганизмы, продукты жизнедеятельности которых в виде пеллет опускаются на дно и накапливаются на поверхности формирующегося осадка, растущих конкреций. Это предопределяет поступление равных количеств органического вещества в донные образования. Однако конкреции характеризуются в несколько раз меньшим содержанием С орг. и более глубоко измененным органическим веществом. Следовательно существует некий механизм преобразования органического вещества, в результате действия которого часть органического углерода переходит в CO_2 и выносится из конкреций.

Можно представить, что количественные и качественные характеристики органического вещества изменяются за счет его участия в образовании железомарганцевых конкреций, например в качестве катализатора рудообразующих процессов. Однако полученные данные свидетельствуют об обратном. Пассивная роль органического вещества в формировании геохимического облика конкреций, однообразный ход преобразования органики до углекислого газа как в пелагических, так и морских конкрециях заставляют искать иную причину вышеперечисленных явлений. Связать их воедино позволяет предположение, что на органическое вещество конкреций воздействует главная составная часть этих образований — марганец. Высокие окислительные свойства элемента известны, а максимальные концентрации обеспечивают повышенную интенсивность процессов окисления органического вещества, незначительно зависящих от внешних условий. Осадочно-диагенетический механизм приводит к тому, что не органическое вещество участвует в конкрециобразовании, а наоборот, процесс формирования конкреции оказывает воздействие на органическое вещество. Тем самым роль биогенного фактора сводится к косвенному влиянию на формирование железомарганцевых конкреций, а именно к транспортировке конкрециобразующих элементов на дно пелагических областей океана.

ЛИТЕРАТУРА

- БАТУРИН, Г. Н., 1984: Железомарганцевые конкреции в океане и биос. Природа (Москва), II, с. 19—24.
- БАТУРИН, Г. Н. — ДУБИНЧУК, В. Т., 1986: О влиянии биогенного фактора на формирование микроструктур глубоководных железо-марганцевых конкреций. Геологический журнал (Киев), 46, 1, с. 109—116.
- БЕЛЛАМИ, Л., 1963: Инфракрасные спектры сложных молекул. Иностранная литература, Москва, 590 с.
- ВОЛКОВ, И. И. 1979: Железо-марганцевые конкреции. В кн.: Химия океана. Т. 2. Геохимия донных осадков. Наука, Москва, с. 414—467.
- ГАЛИМОВ, Э. М. — КОДИНА, Л. А., 1982: Исследование органического вещества и газов в осадочных толщах дна Мирового океана. Наука, Москва, с. 227.
- ЛАЗУРЕНКО, В. И. — КИРЮХИН, В. Г., 1982: Оценка возможности образования железо-марганцевых конкреций с помощью железобактерий. Геологический журнал (Киев), 42, 2, с. 73—77.
- ЛИСИЦЫН, А. П., 1983: Потоки вещества и энергии в океане и их биогеохимическое значение. В кн.: Биогеохимия океана. Наука, Москва, с. 201—273.

- МАРУШКИН, А. И. — КОРСАКОВ, О. Д. — ВИШТАЛЮК, С. Д. — КРУГЛЯКОВ, В. В., 1985: Газы в пелагических железо-марганцевых конкрециях. Докл. Акад. Наук СССР, Сер. Геол. (Москва), с. 997—999.
- РОМАНКЕВИЧ, Е. А., 1984: Органическое вещество железо-марганцевых конкреций и вмещающих их осадков. В кн.: Геология океанов и морей. Тезисы докладов 6 Всесоюзной школы морской геологии, 3. Москва, с. 100—101.
- САВЕНКО, В. С., 1984: Биогенная седиментация, диагенез и генезис пелагических железомарганцевых конкреций. Докл. Акад. Наук СССР Сер. Геол. (Москва), 276, 2, с. 431—437.
- СКОРНЯКОВА, Н. С., 1979: К вопросу о генезисе железо-марганцевых конкреций. Геохимия (Москва), 8, с. 1236—1246.
- СМИРНОВ, Б. И., 1981: Корреляционные методы при парагенетическом анализе. Недра, Москва, 174 с.
- ШНИУКОВ, Е. Ф. — ЯНЧУК, Э. А. — СМОРНОВ, Б. И. — ОРЛОВСКИЙ, Г. Н., 1982: Геохимические особенности железо-марганцевых конкреций и вмещающих осадков Сомалийского и Аравийского полей конкреций Индийского океана. Геологический журнал (Киев), 42, 2, с. 40—56.
- KERR, R. A., 1984: Manganese nodules grow by rain form above. Science (Washington), 223, 4636, с. 576—577.
- LA PLANTE, R. E., 1974: Hydrocarbon generation in Gulf Coast Tertiary sediments. Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geologists (Tulsa), 58, 7, с. 1281—1289.

Рукопись получена 26 мая, 1986 г.

The author is responsible for language correctness and content.