

Санкт-Петербургский государственный университет
Институт наук о Земле
Кафедра региональной геологии

Гершман Милена Олеговна

Выпускная квалификационная работа

***«Железомарганцевые конкреции северной части Карского моря: особенности состава
и генезис»***

Уровень образования:

Направление 05.03.01 «Геология»

Основная образовательная программа СВ.5018.2019 «Геология»

Научный руководитель:
зав. каф. региональной геологии
к.г.-м.н, доц. В.Б.Ершова

Рецензент:
к.г.-м.н, доц. кафедры ГМПИ
Старикова Е.В.

Санкт-Петербург

2023

Содержание

Введение	3
Обзор региона исследований и проведенных работ в ходе рейса ТТР-21	4
Физико-географическая характеристика района	4
Четвертичные отложения Карского моря	6
Методы геологических исследований в рейсе	7
Методы исследования	12
Макроконкреции и корки	12
Рентгенофазовый анализ	12
Рентгенфлуоресцентный анализ	12
Масс-спектрометрия с типом ионизации индуктивно-связанной плазмы	12
Микроконкреции	13
Метод выделения микроконкреций из осадка	13
Растровый электронный микроскоп	13
Общие сведения о железомарганцевых конкрециях	15
Процесс образования на дне океана	15
Морфология и внутреннее строение конкреций	15
Классификации конкреций	16
Состав конкреций	19
Общая изученность в регионе	20
Макроконкреции и корки	21
Расположение и сводная информация	21
Литология	22
Морфология макроконкреций	23
Железомарганцевые корки	23
Железомарганцевые конкреции	24
Минеральный состав конкреций	26
Геохимическая характеристика	28
Главные петрогенные элементы в корках	28
Малые и редкоземельные элементы	29
Связь содержания марганца с Eh	38
Генезис	39
Микроконкреции	43
Расположение и сводная информация	43
Литология осадка	43
Морфология микроконкреций	44
Растровая электронная микроскопия	48
Заключение	60
Список литературы	62

Введение

Целью настоящей работы является определение особенностей состава и генезиса железомарганцевых конкреций.

Железомарганцевые конкреции на дне Карского моря известны более ста лет. Множество работ посвящены их морфологическому описанию, минеральному и химическому составу и генезису (Vereshagin et al., 2019; Батурин, 2011; Школьник, 2012; Гуревич и Яковлев, 2005). В этой работе с помощью современных методов исследованы минеральный и химический состав конкреций и корок Карского моря, отобранных автором лично в ходе рейса ТТР-21 в 2022 году. Помимо детального исследования макроконкреций, нами в нескольких точках донного опробования из осадка были выделены железомарганцевые микроконкреции, которые зачастую не привлекают внимание исследователей.

Актуальность работы заключается в возможности установления генезиса макроконкреций и детального изучения микроконкреций Карского моря.

Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

- Анализ опубликованной литературы по тематике исследования
- Геологическая характеристика района работ
- Литологическое описание образцов
- Морфологическая характеристика конкреций
- Изучение минерального и химического состава образцов и их сравнительная характеристика
- Определение генезиса конкреций

Автор благодарит Ершову В.Б. за руководство и огромную помощь в написании работы, доцента кафедры минералогии Верещагина О.С. за помощь в интерпретации полученных результатов, сотрудника ресурсного центра «Рентгендифракционные методы исследования» Платонову Н. В, сотрудника ресурсного центра «Центр микроскопии и микроанализа» Янсон С. Ю. за помощь в проведении аналитических работ, а также старшего научного сотрудника МГУ им. Ломоносова и зам. начальника экспедиции ТТР-21 Полудеткину Е.Н.

Обзор региона исследований и проведенных работ в ходе рейса TTR-21

Физико-географическая характеристика района

Район работ расположен в северной части Карского моря, в непосредственной близости от острова Уединения (рис. 1). На северо-восток от него располагается архипелаг Северная Земля.

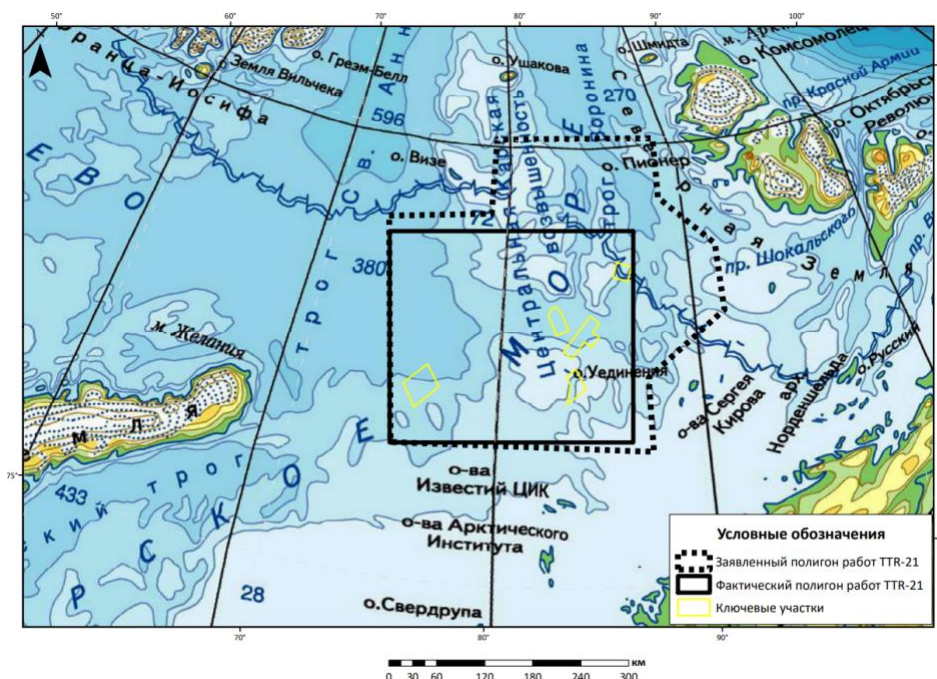


Рисунок 1. Карта расположения фактического полигона TTR-21

Климат рассматриваемой территории морской, арктический, с очень холодной зимой продолжительностью 7–7,5 месяцев и коротким прохладным летом в 1,5–2 месяца. По данным радиометеоцентра «Мыс Челюскин», среднегодовая температура на материке составляет -14 – -17 °C, а на островах арх. Седова составляет -16 – -18 °C; среднемесячные зимние температуры – от -25 до -35 °C, среднемесячные летние температуры – от 0 до $+10$ °C. Полярный день на широте 80° длится 140 дней, а полярная ночь – 120 дней. Годовое количество осадков не превышает 150–200 мм. Море покрыто льдом 9–10 месяцев в году, а в проливах арх. Северная Земля в отдельные годы море не вскрывается (<https://geographyofrussia.com/>).

В Карском море в летний период наблюдаются дрейфующие льды и отдельные небольшие айсберги длиной до 200 м, высотой до 30 м. Очищение моря ото льда происходит во второй половине августа, но северо-восточная часть, как правило, полностью ото льда не освобождается. При этом льды могут опускаться и ниже и в

период проведения работ край ледникового покрова находился на широте 78 градусов 85 минут северной широты (Виноградная и др., 2020).

Ветровой режим в Карском море имеет хорошо выраженный муссонный характер. Зимой господствуют южные и юго-восточные ветры, летом – в основном, северные. Среднемесячная скорость ветра колеблется от 5–6 м/с летом и 10 м/с зимой, в период штормов она достигает 34 м/с летом и 40 м/с зимой. Высота волн в Карском море летом чаще всего составляет 1–2 м (повторяемость 40 %), повторяемость волн 3 м и более в июле–августе не превышает 10 %, в сентябре увеличивается до 14–19 % (Нестеров, 2020).

В геоморфологическом отношении южная часть района работ представляет подводную равнину глубиной 100-200 м. К северо-западу от исследуемого участка расположен желоб Воронина (рис. 2). Максимальная глубина его в пределах описываемого участка составляет 252 м (Супруненко, 2009).

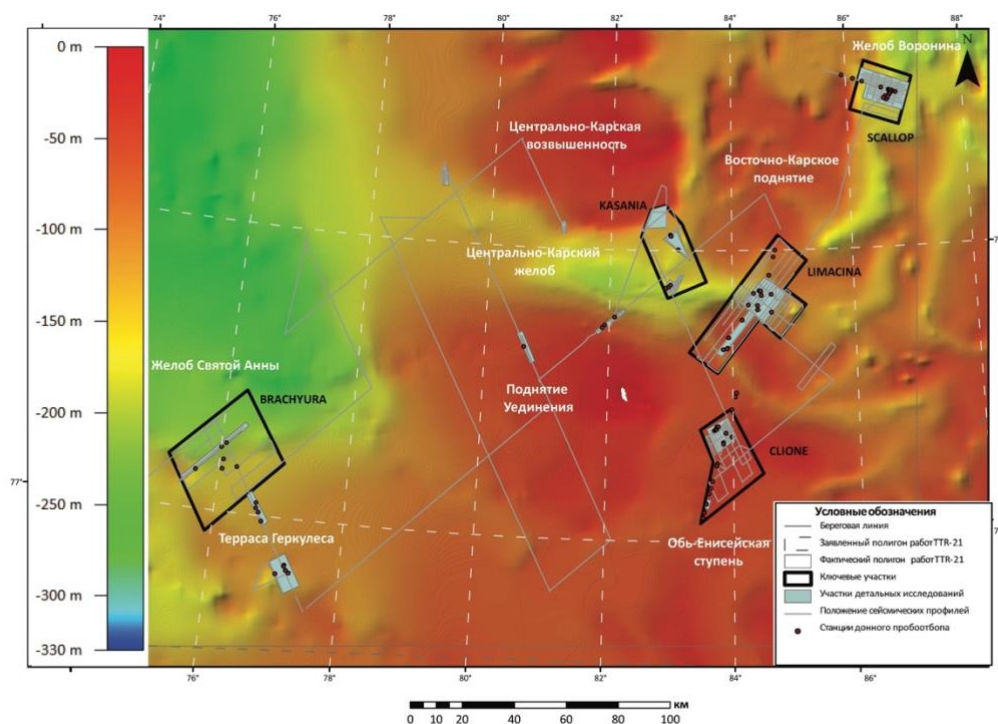


Рисунок 2. Батиметрическая карта района работ и расположение изученных полигонов

В геологическом плане исследуемый регион расположен в пределах Северо-Карского бассейна, который состоит из ряда впадин, разделенных поднятиями (Малышев и др., 2012): бассейн Уединения, Краснофлотский бассейн, Присевероземельский, бассейн Красноармейский, бассейн Урванцева и бассейн Седова (рис. 3). Бассейн преимущественно сложен палеозойскими породами и перекрыт маломощным мезозой-кайнозойским чехлом (Малышев и др., 2012). В современное время Карское море

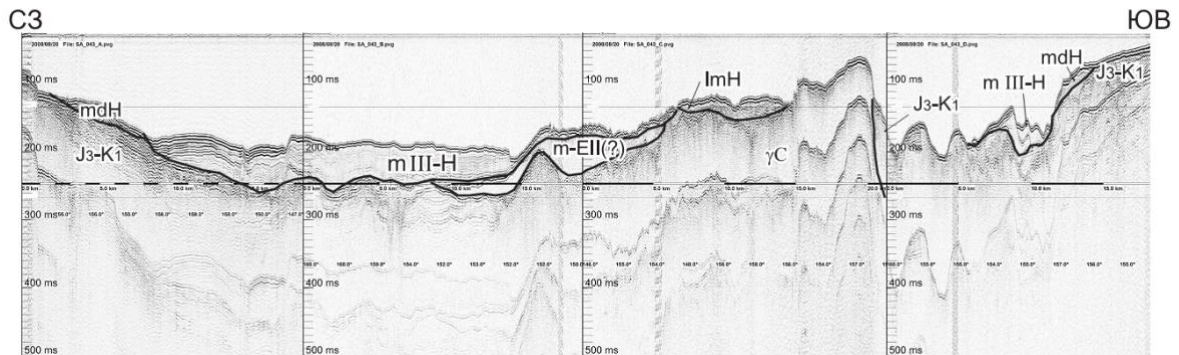


Рисунок 4. Пролив Вилькицкого. Палеозойские отложения, перекрытые мезозойскими и четвертичными отложениями (Государственная... 2013)

В основании разрезов морских отложений на поверхности шельфа по данным сейсмоакустического профилирования лежат отложения нижне-среднеплейстоценового возраста, которые формируют третий сеймостратиграфический комплекс. В волновом поле для него характерна неяснослоистая или пунктирная сейсмозапись. Они формируют покровы и представлены глинами и алевролитами с остатками морской фауны. Нижне-среднеплейстоценовые отложения этого комплекса на акватории повсеместно погребены под верхнеплейстоцен-голоценовыми осадками, на поверхности дна не картируются, а изучены в основном по сейсмоакустическим профилям (рис. 4). Мощность отложений – 10–15 м (Качурина и др., 2013).

Методы геологических исследований в рейсе

В 21-м рейсе ТТР в 2022 г. на борту научно-исследовательского судна (НИС) «Академик Борис Петров» для изучения северо-восточной части Карского шельфа применялся следующий набор методов морских исследований: 2D сейсморазведка высокого разрешения и сверхвысокого разрешения (2D СВР, 2D ССВР), многолучевое эхолотирование (МЛЭ), акустическое профилирование (АПр) с набортным профилографом, донный пробоотбор с использованием гравитационной трубки.

Донный пробоотбор осуществлялся на структурах дна, предварительно выделенных по геофизическим данным, полученным в ходе экспедиции. Донное оборудование - гравитационный пробоотборник ударного типа (длина 3 метра, внешний диаметр 130 мм, внутренний диаметр 120 мм), кернорватель. (рис. 5).

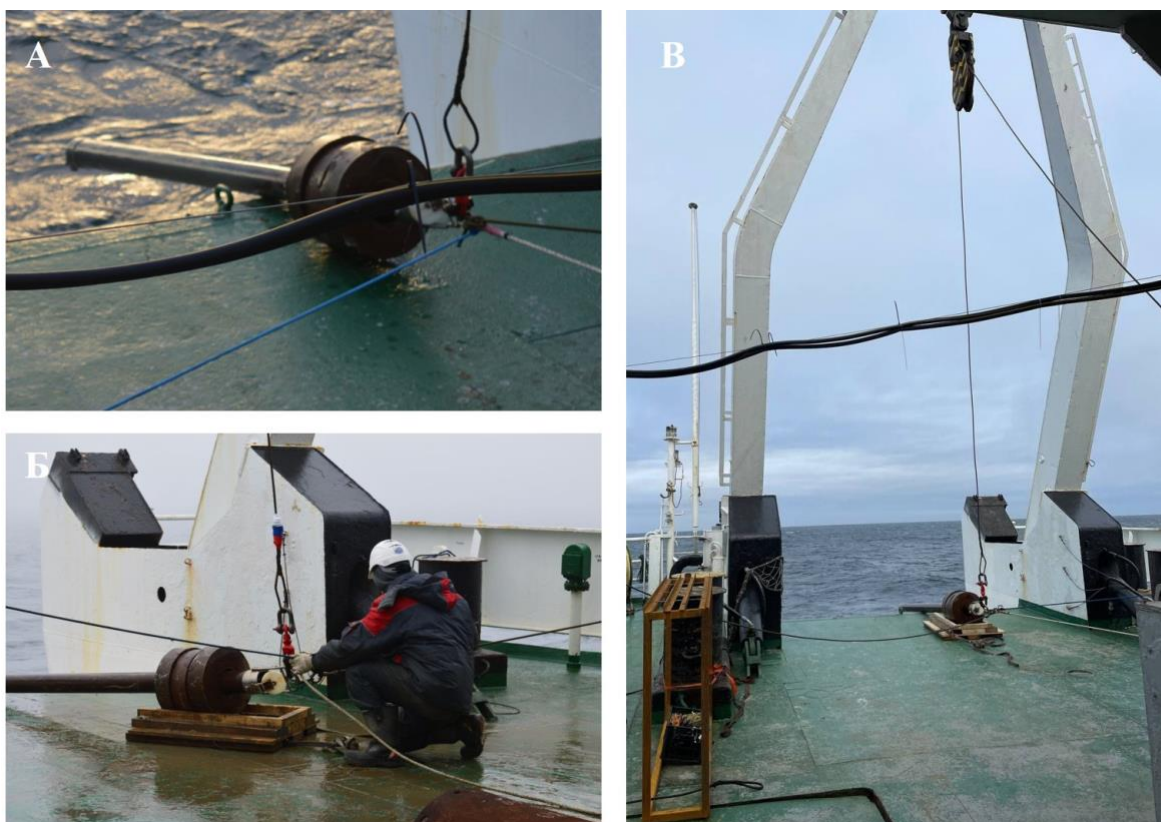


Рисунок 5. Донное оборудование. Гравитационная труба: А – выход на слип, Б – прием на ложемент, В – крепление на П-раме.

В процессе морских геологических исследований отбор проб производится специальными техническими средствами – пробоотборниками, различающимися по объему пробы, эффективной глубине внедрения в донные отложения, способу внедрения в поверхность дна. Наилучшим образом для данного вида работ зарекомендовали себя тяжелые гравитационные трубки, способные отбирать до нескольких метров осадка и отбирать относительно ненарушенный разрез.

Выход на точку донного опробования осуществляется геонавигатором по заданным координатам. Гравитационную трубу (лайнер) с помощью лебедки выносят за борт, опускают на 15-20 метров от уровня дна, и далее по достижении точки отбора на максимальном ходу труба спускается вниз. По моменту касания трубой дна фиксируются истинные координаты точки отбора, после чего лебедкой труба поднимается на палубу.

Лайнеры распиливаются продольно на 2 равные части (рис. 6), в каждую из которых вставляются флажки с интервалом 10 см с целью сохранения в обеих половинах идентичного метража отобранного разреза. Обе половинки маркируются специальными этикетками с указанием номера станции, номера секции и указанием нижней и верхней его части.



Рисунок 6. Процесс распила лайнеров: *А – распил лайнеров по метровым секциям; Б – распил лайнеров вдоль; В-Г – обработка половинок секций перед транспортировкой в лаборатории*

Распиленный вдоль вертикальной плоскости разрез донных отложений попадает в две лаборатории: геохимическую и седиментологическую (рис.7). В первой осуществляется отбор проб на различные виды исследований: гидрогеохимические, геохимические и микробиологические. Отбор пробы необходимо произвести сразу после извлечения керна, чтобы избежать изменения температуры и кислородного режима, которые могут повлиять на геохимический и биохимический баланс в керне, а также для сокращения потерь газовой фазы осадка.

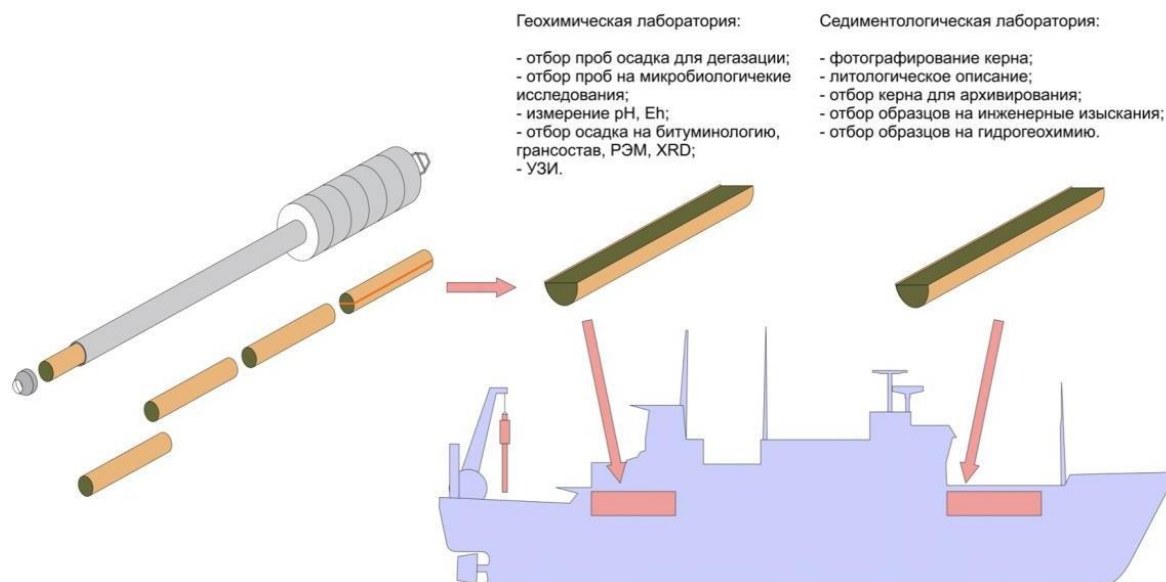


Рисунок 7. Схема проведения донного пробоотбора.

В седиментологической лаборатории осуществляется ряд последовательных действий. Разделенный вдоль вертикальной плоскости керн имеет неровную, часто нарушенную механическим воздействием поверхность. Зачистка поверхности керна осуществляется для идентификации литологических границ, корректного изображения на фотографиях.

Сфотографированный керн отправляется на первичное описание, которое осуществляется на специальных керн-боксах, обеспечивающих устойчивую фиксацию сразу нескольких секций керна вдоль размеченной линейки. В ходе описания (рис. 8) фиксируются текстура, структура, цвет по шкале Манселла, вещественный состав осадка (насколько это возможно определить в полевых условиях), характер границ слоев и включения, обнаруженные в разрезе осадков. Описание производится на специальных заранее подготовленных планшетах, которые впоследствии оцифровываются.

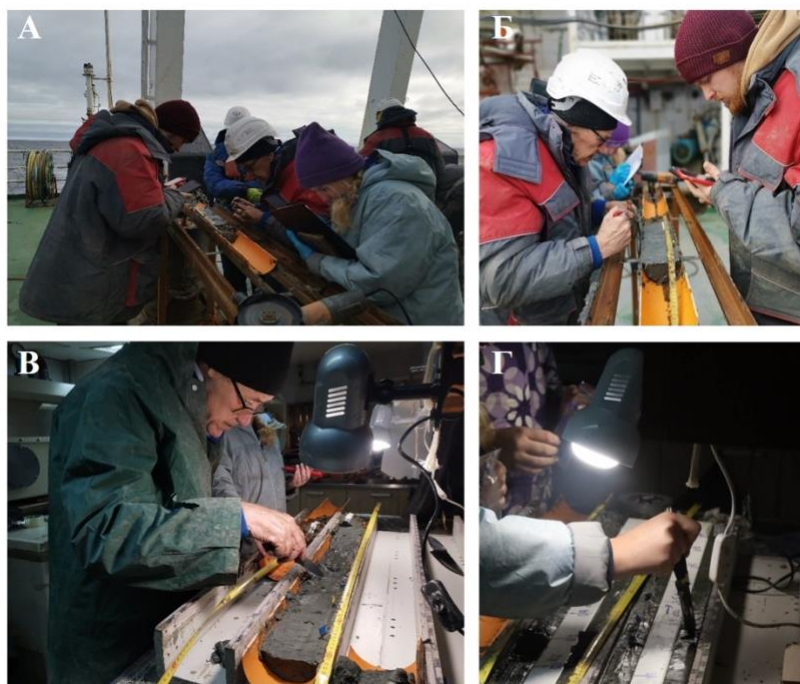


Рисунок 8. Процесс описания керна: А, Б - описание на палубе, В - описание в лаборатории Г - отбор образцов

Для возможности проведения исследований керна после экспедиции, отобранные трубки упаковывается и в дальнейшем транспортируется в кернаохранилище МГУ имени М.В.Ломоносова. Метод упаковки керна заключается в перенесении части керна осадков из половины пластикового лайнера в кабель-канал с последующей герметичной упаковкой армированным скотчем.

Методы исследования

В ходе работы были изучены 4 макроконкреции, 2 корки и 4 серии образцов микроконкреций различными инструментальными методами.

Макроконкреции и корки

Рентгенофазовый анализ

Пробы для рентгенофазового анализа измельчались в агатовой ступке и полученный порошок помещался на стекло, смачивался спиртом до установления риски и выравнивался. После этого стекло с образцом закреплялось в кювете и помещалось в прибор. Анализ проводился на порошковом дифрактометре Rigaku MiniFlex II в РЦ «Рентгенодифракционные методы исследования». Был выбран следующий тип излучения: $\text{CoK } \alpha$.

Для съемки были выбраны следующие параметры - напряжение на рентгеновской трубке 30 kV и силе тока 15 mA. Диапазон сканирования – $3\text{-}55^\circ$ с минимальным шагом 0,02. Скорость сканирования сначала была выбрана $4^\circ/\text{мин}$, затем $2^\circ/\text{мин}$ в виду недостаточности разрешения рентгенограммы. Для идентификации минеральных фаз использовали программное обеспечение PDXL II.

Рентгенфлуоресцентный анализ

Химический анализ состава производился методом рентгенфлуоресцентного анализа в Центральной лаборатории «ВСЕГЕИ» им. А. П. Карпинского.

Для рентгенофлуоресцентного анализа проба также измельчалась в агатовой ступке и анализировалась ARL 980 спектрометром. Все концентрации превышали пределы обнаружения более чем на 5%.

Масс-спектрометрия с типом ионизации индуктивно-связанной плазмы

Малые и редкоземельные элементы были проанализированы эмиссионным спектрометром Optima 4300DV и масс-спектрометром ELAN 6100 DRC.

Элементы примеси и редкоземельные элементы были нормализованы к постаршейским австралийским сланцам (PAAS, Taylor and McLennan, 1985) для расчета отношения Y/No (Bau et al., 2014) и аномалии Ce (Josso et al., 2017).

Микроконкреции

Метод выделения микроконкреций из осадка

Способ выделения микроконкреций из осадка заключался в отмучивании.

Подготовка: сначала половину отобранного осадка высушила. Аналитическую пробу осадка просеяла через сито с отверстиями диаметром 5 мм, осадок, прошедший через сито, высушила до постоянной массы.

Навеску осадка поместила в цилиндрический стакан и залила водой так, чтобы высота слоя воды над осадком была около 200 мм. Залитый водой осадок выдержала в течение 2 ч, перемешивая его несколько раз, и тщательно отмывая от приставших к зернам глинистых частиц.

После этого содержимое стакана снова энергично перемешала и оставила в покое на 2 мин. Через 2 мин слила полученную при промывке суспензию на фильтрационную бумагу. Затем осадок снова залила водой до указанного выше уровня. Промывку осадка в указанной последовательности повторяла до тех пор, пока вода после промывки будет оставаться прозрачной.

В итоге на фильтрационной бумаге остались микроконкреции, которые впоследствии были отмыты и высушены перед дальнейшими исследованиями.

Растровый электронный микроскоп

В этой работе я использовала систему со сфокусированными электронным и ионным зондами QUANTA 200 3D в ресурсном центре СПбГУ микроскопии и микроанализа.

В целом метод основан на зондировании поверхности изучаемого образца электронным зондом. Поверхность шлифа облучается тонко сфокусированным пучком электронов, диаметр которого 5-10 нм. Этот пучок и называется электронным зондом. Электрический сигнал, возникающий при бомбардировке объекта электронами пучка, используется для формирования изображения на экране телевизионного кинескопа. Благодаря этому методу удалось исследовать внутреннюю структуру микроконкреций.

Также, конкреции были исследованы на сканирующем электронном микроскопе Hitachi S-3400N в Научно-исследовательском центре «Геомодель» Санкт-Петербургского государственного университета.

Образцы для элементного микрозондового анализа были помещены в эпоксидную смолу и отполированы с помощью углеродного порошка. В связи с тем, что минералы, слагающие железомарганцевые конкреции содержат большое количество пор и до 25 мас.% воды в их структурах (Чухров и др., 1976, Дриц и др., 1997), все анализы были нормализованы до 100%. Условия эксперимента были следующие: ускоряющее

напряжение 20 кВ, ток пучка 1 нА и время сбора данных 30 с.

Все полученные спектры были обработаны с использованием программы True-Q программного обеспечения Oxford AzTec EDX.

Общие сведения о железомарганцевых конкрециях

Процесс образования на дне океана

Большинство залежей ЖМК в океане находятся в области, где отмечается низкая скорость накопления осадков. Полагают, что рост ЖМК зависит от наличия потенциальных ядер. Большинство разведанных залежей ЖМК располагаются вдоль поверхности раздела осадок — вода. Предложена классификация различных процессов, которые участвуют в формировании ЖМК, выделены следующие четыре генетических типа железомарганцевых и марганцевых залежей (Ванькович и др., 1996, Нейн и др., 2003, Батулин, 2009):

- Гидрогенные (сформировавшиеся при медленном осаждении (и адсорбции) из морской воды в окислительных условиях)
- Гидротермальные (возникающие при отложении из гидротермальных растворов в таких зонах активного вулканизма или высокого теплового потока, как активные океанские хребты, рифты и подводные вулканы)
- Гальмиролитические (источником которых служили металлы, поступившие в ходе подводного выветривания базальтов)
- Диагенетические (образовавшиеся в результате диагенетического перераспределения металлов, главным образом марганца в осадочном чехле с диффузией и обогащением на границе окислительной и восстановительной зон (в основном на поверхности раздела осадок — вода))

Морфология и внутреннее строение конкреций

Гидроокислы железа и марганца осаждаются в самых разнообразных формах в зависимости от условий их образования в Мировом океане.

По морфологическому признаку выделяются следующие виды океанических железомарганцевых образований различного генезиса: микроконкреции, глыбы и плиты, корки на выступах коренных пород и, наконец, конкреции (Новиков, 2019) (рис. 9).



Рисунок 9. Типы железомарганцевых образований: А – плиты, Б – глыбы, В – макро- и микроконкреции (Новиков, 2019)

Конкреции очень разнообразны по форме: сфероидальные, эллипсоидальные, угловато-округлые, караваеобразные, сердцевидные, дискоидальные, веретенообразные, гроздевидные, таблитчатые, полиморфные (сростковые) (рис. 10).

Форма конкреций определяется размерами и количеством ядер внутри них, а также толщиной железомарганцевой оболочки. Чем крупнее ядро и чем тоньше кайма, тем неправильнее форма конкреций. Обычно наиболее крупные конкреции обладают довольно правильными сфероидальными и эллипсоидальными формами, без острых выступов; гроздевидные (полиморфные) — имеют несколько ядер и состоят из сросшихся мелких конкреций (Алексеева и др., 1985).

Помимо формы, конкреции отличаются друг от друга характером и структурой поверхности. Поверхность может быть ровная и бугорчатая. Структура поверхности — очень гладкая, шероховатая, сильно шероховатая и ботриоидальная. При этом шероховатость может распределяться равномерно по всей поверхности, либо различные части одной конкреции могут обладать разной по морфологии поверхностью. Чаще всего встречаются асимметричные конкреции, в которых верхняя, соприкасающаяся с водой часть гладкая, а нижняя, погруженная в ил, шероховатая или наоборот.

Следует отметить, что абсолютно гладких конкреций с полированной поверхностью не встречается. Шагреновыми называются те поверхности, где размеры отдельных пизолитов не превышают 0,5 мм, а чаще составляют 0,2—0,3 мм. Когда размеры отдельных пизолитов составляют 0,1—0,2 мм, структура поверхности может быть названа очень гладкой. При возрастании размеров пизолитов до 1,0 мм структура поверхности становится шероховатой, а выше 1,0 мм — сильно шероховатой (Алексеева и др., 1985).

Внутреннее строение конкреций — это соотношение ядра и окружающей его железомарганцевой оболочки. Относительные размеры этих двух составляющих конкреций могут существенно различаться. Ядра конкреций обычно образованы различными по форме обломками вулканогенных и осадочных пород, уплотненными глинами, микроконкрециями и обломками более древних конкреций. Количество ядер может сильно варьировать — от одно-, двух- до многоядерных конкреций (Богданов, 1990).

Классификации конкреций

В настоящее время широко известны классификации Т. Moritani, 1976 (таблица 1) и М. Meilan (1974). В качестве классификационных признаков Т. Moritani, 1976 использует форму и структуру поверхности конкреций. М. Meilan (1974) учитывает также размер: 1) мелкие конкреции (s) — максимальный диаметр меньше 3 см; 2) средние (т) — 3—6 см и 3) крупные (1) — с максимальным диаметром более 6 см.

Основными морфотипами железомарганцевых образований являются (Алексеева и др., 1985):

1. Сфероидальный (S)
2. Эллипсоидальный (E)
3. Дислоидальный (D)
4. Плитчатый, таблитчатый (T)
5. Сростковый (P)
6. Биоморфный (B)
7. Повторяющий форму обломочного ядра (V)
8. Неправильный (I)
9. Коровые конкреционные образования (K)

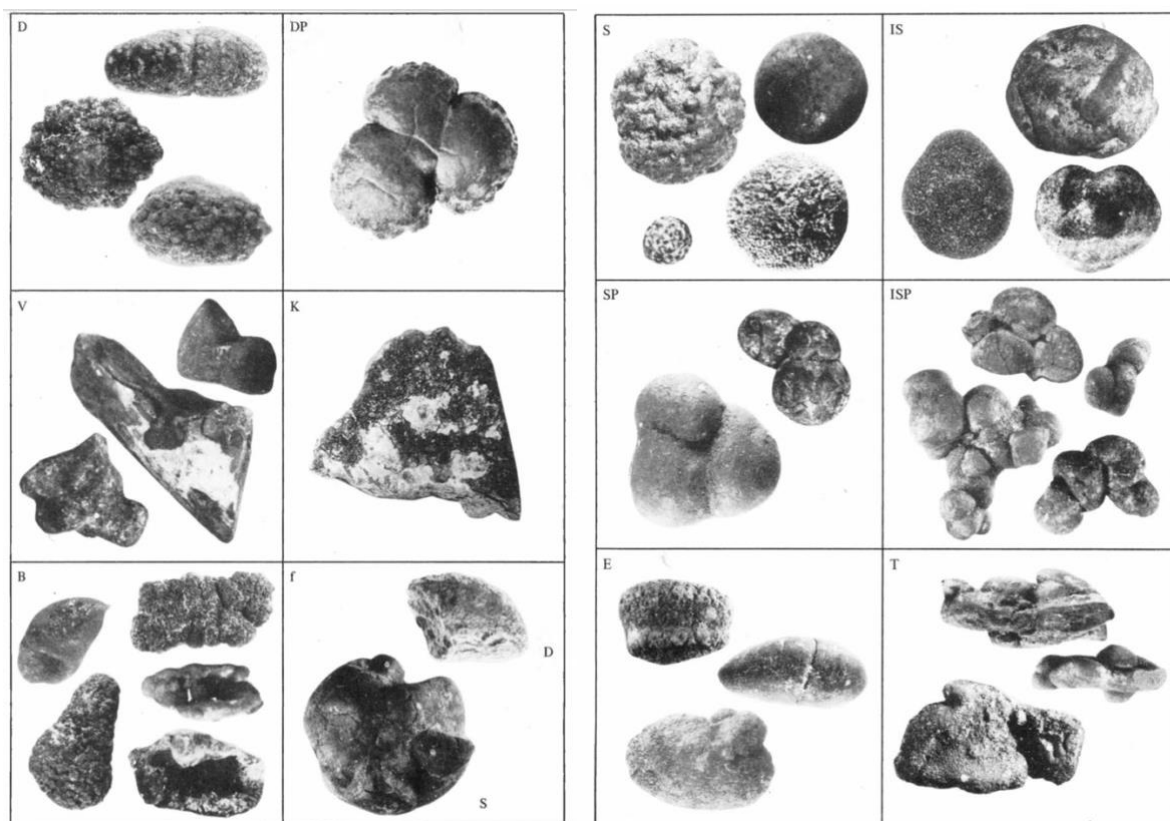


Рисунок 10. Основные морфотипы ЖМК (Алексеева и др., 1985)

При описании поверхности конкреций используются две характеристики: тип поверхности и структура поверхности. Тип поверхности бывает ровный (специально не отмечается) или бугорчатый — обозначается индексом “к”. Структура поверхности может быть (рис. 11) (Алексеева и др., 1985):

1. Шагреневая – s
2. Очень гладкая - s'
3. Шероховатая - r
4. Сильно шероховатая – r'

5. Ботриоидальная - b

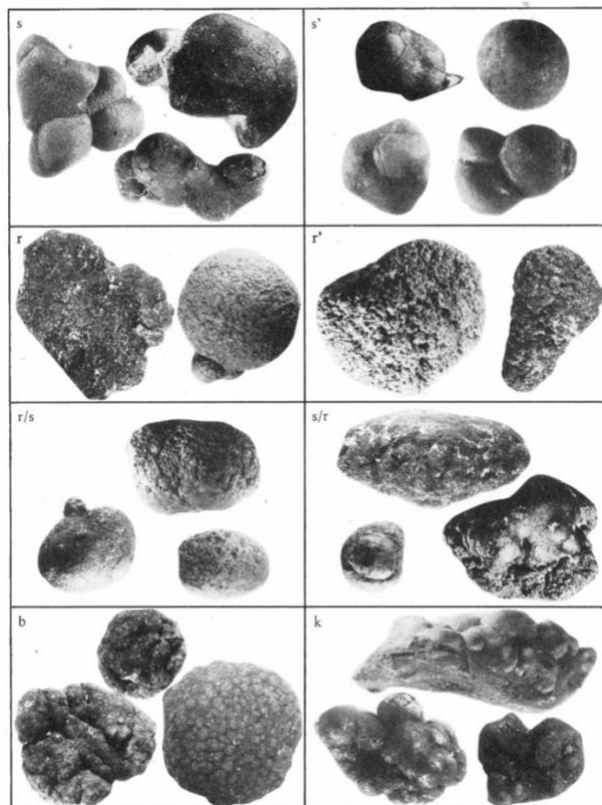


Рисунок 11. Различные типы структур поверхностей (Алексеева и др., 1985)

Таблица 1. Примеры морфологических классификаций железомарганцевых конкреций (Алексеева и др., 1985)

Размер	Форма	Структура поверхности	Моритани (1976)	Мейлан (1974)
мелкий - средний	сфероидально-эллипсоидальная	шероховатая (зернистая) до ботриоидальной	Sr	s-m[S,E] r,b
мелкий - средний	сфероидально-эллипсоидальная в сростках	шероховатая	SPr	s-m [S,E,P] P
средний - крупный	сфероидально-эллипсоидальная	шероховато-ботриоидальная	SEr	m-l[S,E] r,b
средний - крупный	дискоидально-эллипсоидальная	шероховато-ботриоидальная	Db	m-l [D,D-E]r,b
мелкий - средний	сфероидальная в сростках	гладкая (гладкая до микрозернистой)	Ss/SPs	s-m [P,S,E]s
мелкий - средний	дискоидальная в сростках (или уплощенная, вытянутая)	гладкая	DPs	s-m [D,P,S]s
крупный	неправильно-сфероидальная, уплощенная, угловатая, трещиноватая	гладкая	ISs	l[S,F]s
крупный	неправильно-дискоидальная, уплощенная, трещиноватая	гладкая	IDPs	l[D,T,P,F] s
мелкий - крупный	изменчивая, наследующая форму ядра (часто фрагментов более древних конкреций, зубов акул)	гладкая до шероховатой	V	s-m-l [B,F]r,s

Состав конкреций

В составе железомарганцевых конкреций установлено свыше 30 минералов Fe (феррогель, гидрогетит, ферроксигит, лимнит, лепидокрокит, гидрогематит, гетит, гематит и др.) и Mn (вернадит, бернессит, тодорокит, рансьеит, романешит, гидроманганит, манганит, асболан, пиролюзит, полианит, браунит и др.). В железомарганцевых конкрециях концентрации Mn, Ni, Cu, Co во многих изученных районах сопоставимы с их концентрациями в рудах, разрабатываемых на суше. Океанские конкреции содержат больше Fe, а в составе морских и озерных больше Mn (Батурин, 2017).

Общая изученность в регионе

Первые исследования железомарганцевых конкреции Карского моря были сделаны в 1878-1880 экспедицией А. Норденсьолда (Nordenskjold, 1881).

В середине 20-го века интерес к изучению железомарганцевых конкреций резко возрос и стали появляться все новые данные о их распространенности в Мировом океане.

Затем (в 1882–1883 гг.) аналогичные конкреции были обнаружены на 33 станциях голландской экспедицией на судне «Дийфне» в юго-западной части моря. Позднее (в 1930 г.) конкреции были собраны советской экспедицией на ледоколе «Седов», а в течение последующих десятилетий — рядом других экспедиций, в том числе в 31 рейсе научно-исследовательского судна Института океанологии им. П.П. Ширшова «Академик Мстислав Келдыш» (1933 г.), в котором конкреции были получены на станциях 3203 (глубина 30 м) и 3209 (глубина 20 м).

Данные о широком развитии железомарганцевых конкреций в Карском море получены и во второй половине 20-го века (Горшкова, 1957; 1967; 1970; Куликов, 1961; Богданов 1994). В этих работах можно найти информацию об общих закономерностях распределения, условиях залегания, морфологии железомарганцевых образований, содержании в них основных компонентов. Также, в этих работах установлено, что арктические конкреции значительно беднее цветными металлами по сравнению с более глубоководными океанскими конкрециями и что они формируются на поверхности дна преимущественно за счет диффузии химических элементов из подстилающего осадка. Но наряду с этим в океане имеет место и другой тип формирования железомарганцевых отложений за счет поступления металлов в составе гидротермальных растворов из земных недр в тектонически активных зонах.

Содержание малых элементов в одной железомарганцевой конкреции, к сожалению, весьма бедной марганцем (Fe - 15.99%, Mn - 1%), приводится в монографии Страхова и др., 1968. В более поздних работах, в частности, в работе И. И. Волкова, 1979 и др. сведения о строении и составе железомарганцевых конкреций Карского моря рассматриваются, главным образом, в контексте сопоставления с аналогичными образованиями других регионов Мирового океана.

Макроконкреции и корки

Расположение и сводная информация

Образцы железомарганцевых конкреций и корок были отобраны в ходе научного рейса ТТР-21, проходившего в июле-августе 2022 года. Конкреции и корки были найдены на глубинах от 55,89 м до 177,79 м. В основном они лежали на дне, однако были и образцы, отобранные в интервале до 10 см.

Координаты отбора образцов, название полигонов и краткое описание приведены в таблице 2 и показаны на рисунке 12.

Таблица 2. Образцы железомарганцевых макроконкреций

№	Номер образца	Широта	Долгота	Глубина, м	Интервал отбора образца, м	Полигон	Описание
1	228G	077°15.97' N	083°45.18' E	55.89	0-0.10	Clione	конкреция
2	256G	077°48,62' N	084°24,73' E	147,80	0	Limacina	Внешняя часть конкреции
3	256G-1	077°48,62' N	084°24,73' E	147,80	0	Limacina	Внутренняя часть конкреции
4	259D2	077°45,65' N	084°09,48' E	75,43	0	Limacina	корка
5	278G	078°32.96' N	086°47.47' E	146.21	0.05-0.10	Scallop	Вытянутая конкреция
6	287G	078°31.72' N	086°45.52' E	146.18 м	0.02-0.08	Scallop	корка
7	289G-2	078°30.40' N	086°42.48' E	177.79 м	0.00-0.05	Scallop	Внешняя часть конкреции

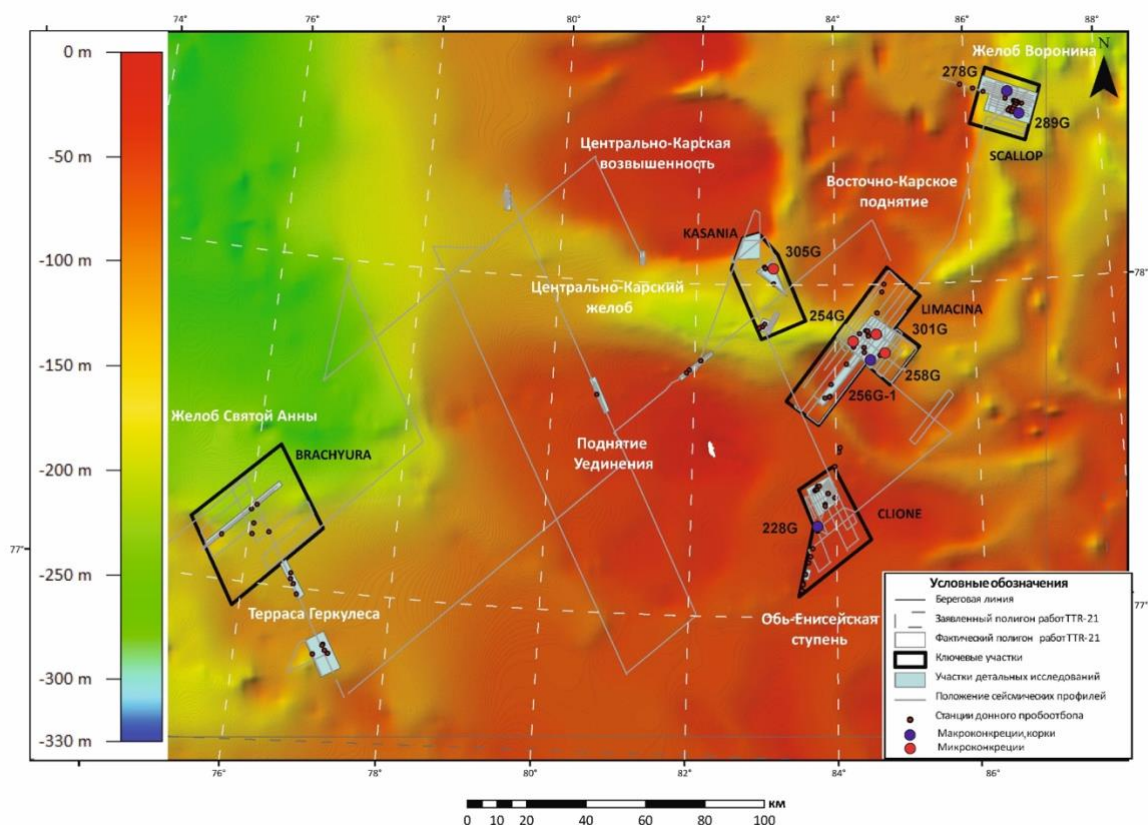


Рисунок 12. Карта с указанием основных геоморфологических структур и места отбора конкреций

Литология

Точка опробования 228G

Станция TTR21-AR228G (рис. 13) вскрыла разрез мощностью 0,28 м на глубине 55,89 м, который представляет собой нефелоидно-морские верхнеэоценовые осадки (nmIII).

0.00-0.10 м. Осадок в интервале интенсивно нарушен и имеет комковатый облик. Алеврит глинистый, темно-серый, жидкий, перемешанный с опилками. В верхней части интервала обнаружена единичная железомарганцевая конкреция без ядра, ширина ее 3-5 см.

Точка опробования 256G

256G-1

В кернорвателе обломки железистой глинистой корки, представленные песчаником, покрытые железистой пленкой. Несколько обломков горных пород полностью в железной рубашке. По-видимому, плотная корка, которую трубка не прошла.

Точка опробования 259D2

Проба была отобрана путем драгирования. Драгой была сорвана плотная железомарганцевая корка и поднята на поверхность.

Точка опробования 278G

0.05-0.10 м. Глинистый алеврит с небольшой примесью песка, текучий. В целом, это растянутая зона окисления. По нижнему контакту зафиксированы остатки глинистых железистых корочек.

Точка опробования 287G

0.02-0.08 м. Пелитовый алеврит бурый, полужидкий, ожелезненный.

Точка опробования 289G

Верхняя часть керна сильно нарушена при доставании. С внешней стороны жидкий бурый глинистый наилок, а дальше сильно нарушенный слой серого с бурым оттенком, текучего глинистого алеврита, который растянут на 4-5 см. Постепенно переходит в серый с пятнами бурого цвета окрас.

Морфология макроконкреций

Все изученные макроконкреции и корки первично были описаны и изучены под бинокулярным микроскопом.

В целом, все образцы были разделены на две большие группы макро- и микроконкреций. Макроконкреции в свою очередь разделены на две группы: железомарганцевые корки (рис. 13) и железомарганцевые конкреции (рис. 14).

Железомарганцевые корки

Цвет всех корок довольно разнообразный: от светло-бежевых до темно-ржаво-коричневых. Поверхность корок шероховатая, наблюдается большое количество трещин и микротрещин. Образец 259D2 имеет более гладкую поверхность и бурые пятна ожелезнения. Все образцы за исключением последнего достаточно рыхлые. По форме корки разделить не удастся из-за их хрупкости. Однако по образцу 259D2 удалось оценить мощность этой сплошной корки, которая составила 0,7 см.

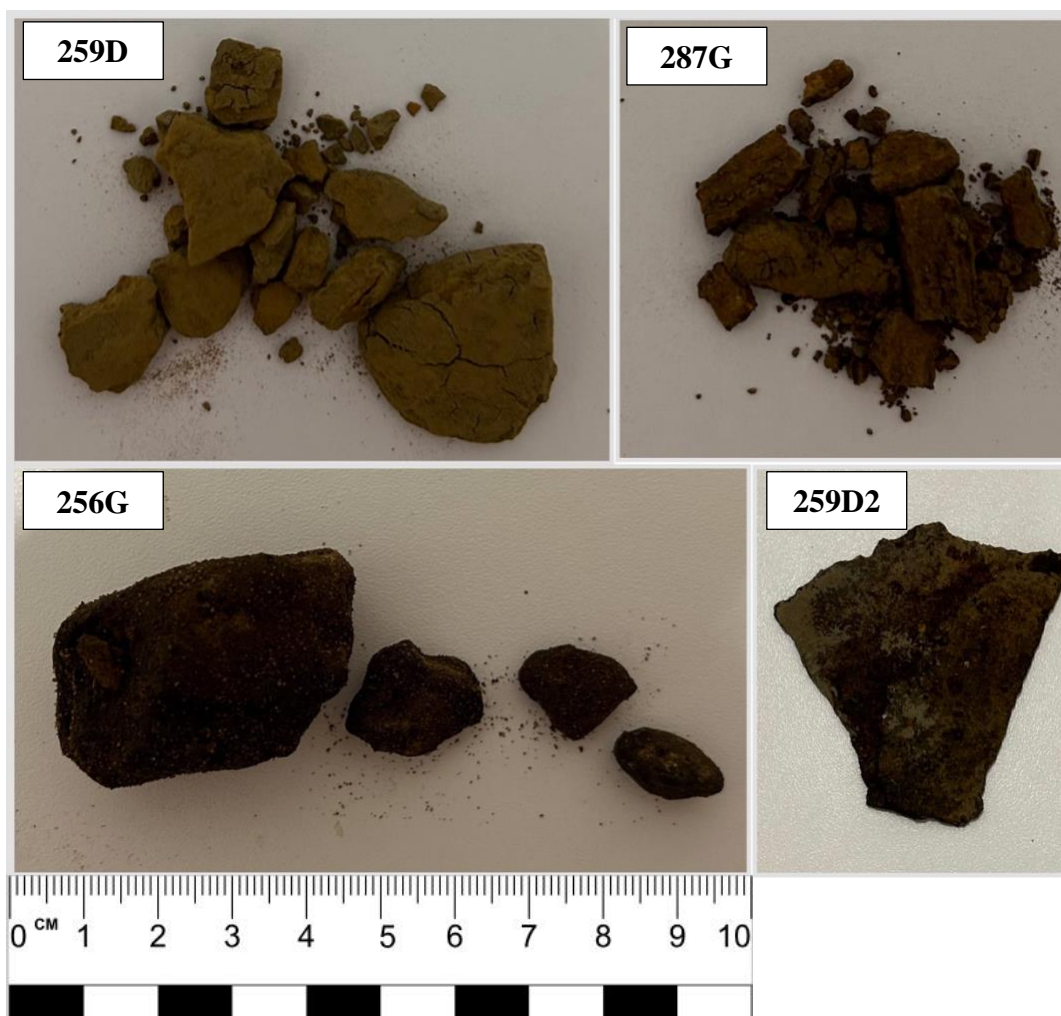


Рисунок 13. Железомарганцевые корки

Железомарганцевые конкреции

Конкреции имеют одинаковый ржаво-бурый оттенок. Поверхность конкреций 256G и 228G шероховатая и даже бугристая. Поверхность конкреции 278G трещиноватая. По форме и размеру отобранные конкреции можно разделить на три группы. Первая конкреция 228G имеет округлую форму и размер 5,1 см. К сожалению, в данном образце невозможно проследить внутреннюю зональность конкреции, так как она была деформирована до ее отбора. Можно лишь предположить, что до деформации конкреция имела довольно правильный сферический уплощенный (лепешковидный) облик и вполне могла составлять ободок вокруг, например, гальки.

Вторая конкреция имеет продолговатую и вытянутую цилиндрическую форму, и трещиноватую поверхность. Внутри имеется четко выраженная полость. Цвет самой конкреции ржаво-коричневый.

Третья группа конкреций 256G представляют собой овальные конкреции и имеет четко выраженное зональное строение (рис. 14), которое мы рассмотрим подробнее.



Рисунок 14. Железомарганцевые макроконкреции

На образцах было выделено две четкие зоны (рис. 15) – которые отделяют ядро конкреции от ее внешней оболочки. Само ядро по размеру около 0,9 см. На границе ядра и внешней оболочки прослеживается тонкий светлоокрашенный прослой, ширина которого 0,1 см.

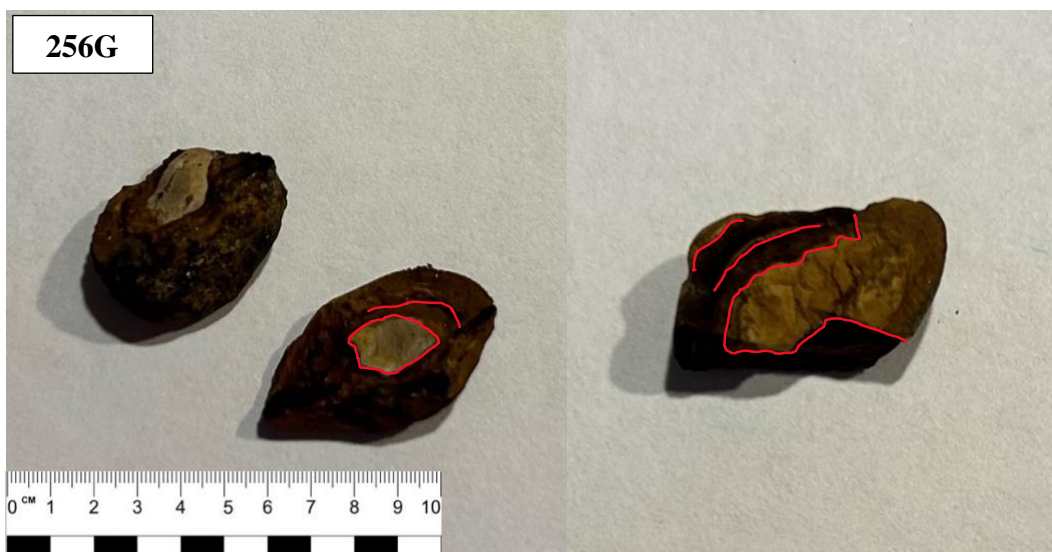


Рисунок 15. Зональное строение образцов конкреций 256G

Минеральный состав конкреций

Изучение минерального состава проводилось при помощи рентгенофазового анализа (РФА), который показал, что все изученные конкреций и корки имеют схожий состав.

Среди нерудных минералов встречен кварц, мусковит, альбит и микроклин. Присутствие этих минералов объясняется наличием обломочного материала терригенного происхождения.

Рудными минералами здесь являются гидроксиды железа и марганца. Диагностика рудных минералов усложняется присутствием нерудных минералов в большом количестве. Более того, рудные минералы довольно тонкодисперсные. Тем не менее, удалось сделать предположение о наличии пиков тодорокита (предположительно). Ниже приведены рентгенограммы для корок 259D2, 278G, 287G и конкреций 256G. Минералы железа точно определить не удалось, однако их пики наблюдались (очень слабые), видимо, они находятся в аморфной фазе.

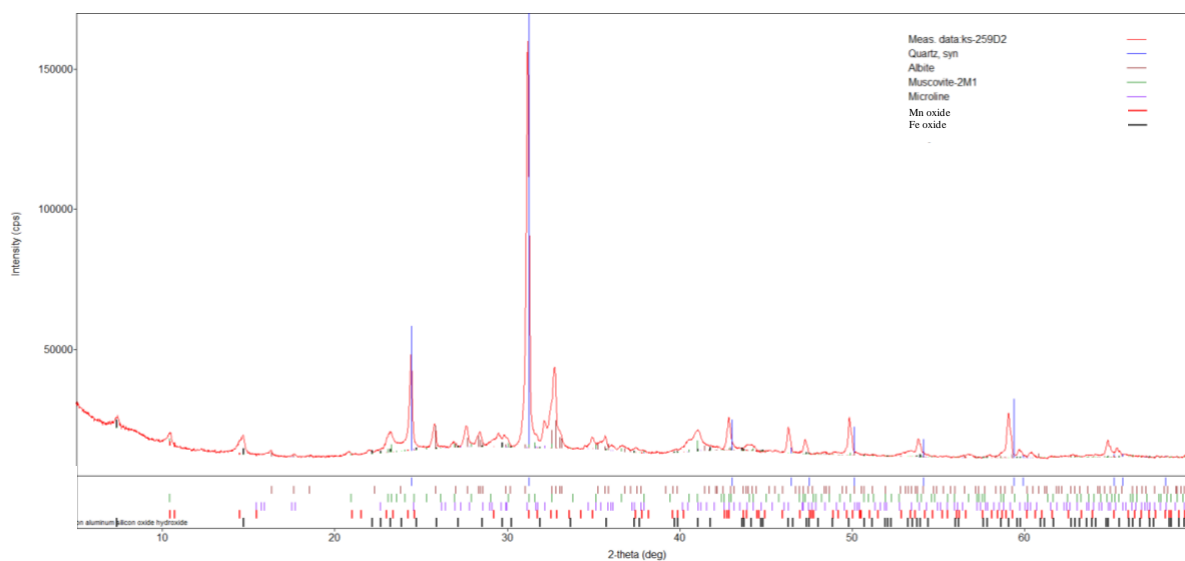


Рисунок 16. Рентгенограмма корки 259D2

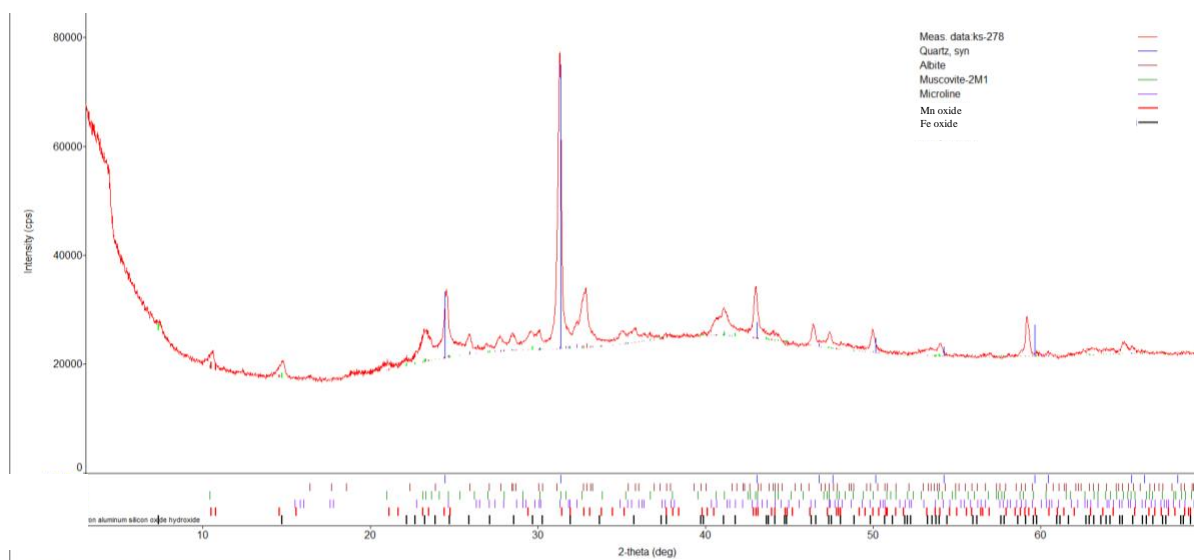


Рисунок 17. Рентгенограмма корки 278G

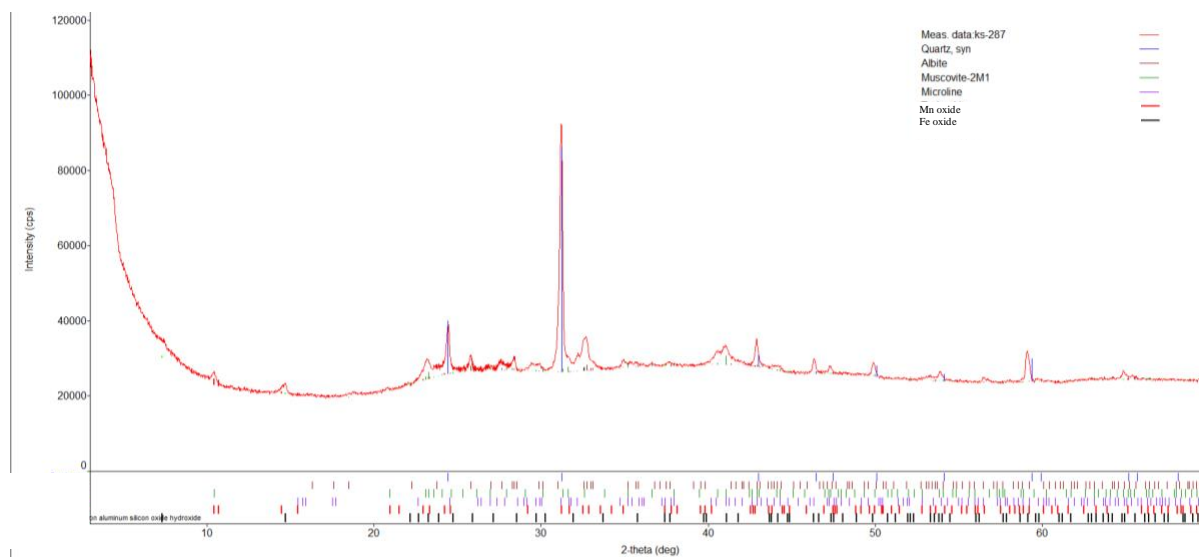


Рисунок 18. Рентгенограмма корки 287G

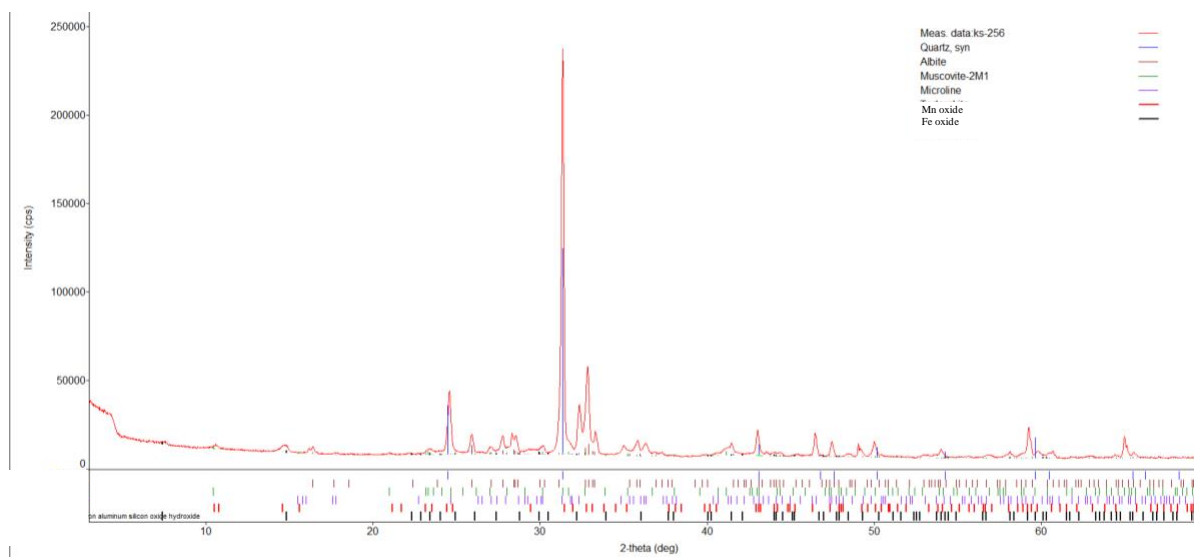


Рисунок 19. Рентгенограмма конкреции 256G

Геохимическая характеристика

Все изученные конкреции и корки имеют приблизительно одинаковый состав главных петрогенных элементов. В Таблице 2 представлены содержания главных оксидов исследованных образцов макроконкреций и корок.

Содержание Fe_2O_3 составляет от 11,54 до 53,52 %, а среднее содержание равно 21,68 %. Содержание MnO составляет от 0,61 до 2,39 %, а среднее содержание равно 1,35 %. Содержания SiO_2 и P_2O_5 колеблются в диапазонах 18,24-59,81 % и 0,34-3,82 % соответственно. Колебания содержаний Al_2O_3 составляют от 6,72 до 11,83 %. Остальные оксиды не превышают 1 %. Потери при прокаливании составили 6,36-14,40 %, что свидетельствует о наличии в конкрециях водосодержащих фаз.

Главные петрогенные элементы в корках

Содержание Fe_2O_3 составляет от 10,34 до 91,16 %, а среднее содержание равно 40,77 %. Содержание MnO составляет от 0,06 до 1,93 %, а среднее содержание равно 0,74 %. Содержания SiO_2 и P_2O_5 колеблются в диапазонах 0,79-59,12 % и 0,05-5,07 % соответственно. Колебания содержаний Al_2O_3 составляют от 0,09 до 14,66 %. Потери при прокаливании составили 7,06-17,60 %. Образец 259D по своему химическому составу отличается значительно от других образцов. Содержание Fe_2O_3 здесь составляет 91,16%, что значительно превышает содержания во всех других образцах.

Для образца 256G геохимическая характеристика получена для внешней части конкреции, а 256G-1 – ядро конкреции (рис. 16), что позволило выявить следующие различия в содержании петрогенных элементов:

1. Содержание Fe_2O_3 в ядре в 4,6 раз больше, чем во внешней части конкреции.
2. Содержание MnO в ядре в 1,7 раз меньше, чем во внешней части конкреции.
3. Содержание Al_2O_3 в ядре 1,7 раз меньше, чем во внешней части конкреции.

Таблица 3. Содержание (мас.%) главных компонентов в образцах железомарганцевых конкреций и корок

	№ образца	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	TiO ₂ %	Fe ₂ O ₃ общ %	MnO %	MgO %	CaO %	Na ₂ O %	K ₂ O %	P ₂ O ₅ %	ПП %	Сумма %
Конкреции	228G	42,76	6,721	0,2621	27,22	2,389	1,573	2,22	1,811	1,595	3,822	9,77	100
	256G	59,81	11,83	0,2799	11,54	1,042	1,007	3,146	2,144	2,376	0,3365	6,36	99,88
	256G-1	18,24	6,96	0,274	53,52	0,6086	2,105	1,161	0,6455	0,7634	1,539	14,4	100
	Средние				40,77	0,74							

	значения												
Корки	259D2	59,1 2	14,6 6	0,72 28	10,3 4	0,06 33	1,8 92	1,22 6	2,06 6	2,39 1	0,58 74	7,0 6	100
	287G	30,8 7	7,58 4	0,38 63	30,3 8	0,47 36	2,2 12	2,31 5	1,77	1,62 6	5,06 7	17, 6	100
	259D	0,78 62	0,08 94	<.01	91,1 6	0,47 84	<.1	0,20 57	0,22 94	0,04 67	<.05	7,3 8	100
	278G	34,1	7,91 1	0,37 59	31,2	1,93 1	2,0 34	3,17 7	1,59 3	1,74 5	4,34 6	11, 7	100

Полученные результаты дают возможность нам предполагать, что исследуемые образцы являются железистыми конкрециями. Нами проведено сопоставление полученных данных с геохимическими характеристиками ЖМК Карского моря предыдущих исследований (Vereshagin et al., 2019; Батулин, 2011; Гуревич и Яковлев, 2005). Среднее содержание Fe₂O₃ в исследуемых образцах приблизительно в 1,6 раз больше, чем в образцах, исследованных Vereshagin et al., 2019; Батулин, 2011, а процентное содержание MnO примерно в 12,5 раз меньше в работе Батулин, 2011., в 26 раз меньше, чем в работе Vereshagin et al., 2019 и в 31 раз меньше, чем в работе Гуревича В. И., Яковлева А.В., 2005.

Малые и редкоземельные элементы

В Таблице 4 представлены содержания микроэлементов и РЗЭ в исследованных образцах макроконкреций и корок.

Таблица 4. Содержание (мас. %) микроэлементов и РЗЭ в образцах железомарганцевых конкреций и корок

Элемент \ №		№						256G-1
		228G	256G	259D2	278G	287G		
V	ppm	353	171	115	146	147	171	
Cr	ppm	35.4	41.6	77.2	48.5	49.2	37.0	
Co	ppm	43,4	15,0	8,86	23,1	15,9	37,1	
Ni	ppm	37,5	32,8	26,7	38,8	26,2	56,7	
Cu	ppm	7,23	7,83	12,6	4,99	4,34	5,41	
Rb	ppm	40.3	57.6	77.3	51.8	49.3	29.8	
Sr	ppm	576	377	259	534	666	142	
Y	ppm	31.6	18.1	22.4	16.2	15.5	43.1	
Zr	ppm	147	133	179	88.6	76.0	69.4	
Nb	ppm	4.25	5.38	10.2	5.86	5.74	4.37	
Mo	ppm	13.7	15.5	2.00	3.56	3.69	23.6	

La	ppm	30.3	21.2	30.0	18.8	18.0	29.4
Ce	ppm	47.3	44.5	59.5	37.3	36.6	55.2
Pr	ppm	6.22	4.86	6.95	4.15	4.19	6.59
Nd	ppm	26.8	18.7	25.4	16.2	16.3	25.4
Sm	ppm	5.59	3.48	5.25	3.48	3.48	5.09
Eu	ppm	1.35	1.11	1.15	.77	.83	1.31
Gd	ppm	6.31	3.52	4.92	3.11	3.42	6.10
Tb	ppm	.87	.50	.71	.45	.48	.91
Dy	ppm	5.59	3.18	4.14	2.84	2.92	5.61
Ho	ppm	1.18	.69	.88	.60	.62	1.27
Er	ppm	3.11	2.04	2.30	1.66	1.75	3.65
Tm	ppm	.41	.32	.36	.19	.23	.52
Yb	ppm	2.83	2.14	2.26	1.49	1.51	3.21
Lu	ppm	.44	.31	.32	.23	.22	.43
Hf	ppm	3.66	3.29	4.94	2.47	2.10	1.63
Ta	ppm	.27	.27	.70	.43	.41	.34
Th	ppm	2.78	4.08	6.89	4.08	4.39	3.51
U	ppm	1.45	1.06	2.04	1.65	1.10	2.50

Содержания Co, Ni и Cu относительно низкие ($Co + Ni + Cu < 100$ ppm). Другие микроэлементы значительно различаются: Sr (142–666 ppm), Y (15,5–43,1 ppm) и Zr (69,4–179 ppm). Содержание U колеблется от 1,06 до 2,50 ppm.

Нормализованное по PAAS распределение РЗЭ во всех конкрециях также очень похоже (рис. 30). Все образцы обогащены тяжелыми РЗЭ и обеднены легкими РЗЭ. Выявлена отрицательная Y-аномалия и отрицательная Ce аномалия.

Несмотря на высокое содержание фосфора ($\gg 0,5$ мас. %), изученные Fe-Mn конкреции характеризуются отрицательными Ce и Y аномалиями, что может свидетельствовать об отсутствии фосфоризации процесса и/или нескольких источников отложений вещества при образовании конкреций.

Согласно Bau et al., 2014 диагенетические Fe-Mn конкреции характеризуются отрицательными аномалиями Y и Ce, в то время как гидrogenные корки и конкреции положительными аномалиями Y и Ce.

Содержания малых элементов изучаемых конкреций слабо сопоставимы с другими гидротермальными и гидrogenными конкрециями. Вероятно, это связано со значительным разбавлением Fe-Mn оксидов обломочными фазами (в основном за счет кварца и полевых

шпатов). Однако такое содержание второстепенных и рассеянных элементов характерно для диагенетических конкреций из эпиконтинентальных морей (Батурин и Дубинчук, 2009; Батурин и др., 2011).

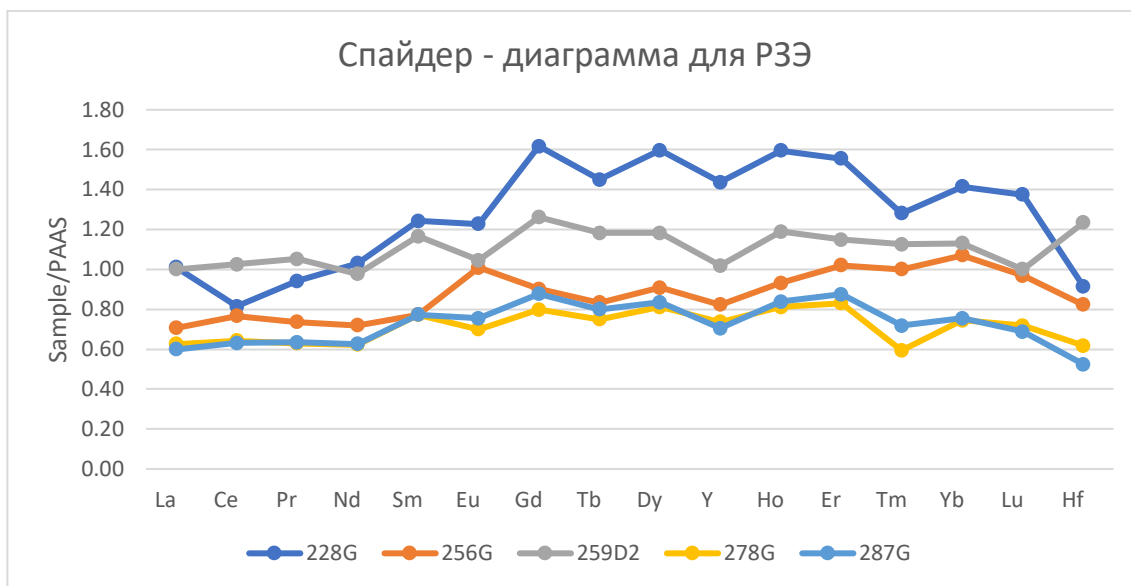


Рисунок 20. Спайдер-диаграмма содержания РЗЭ в железомарганцевых корках и конкреция Карского моря нормализованных на PAAS (Taylor, 1985)

Обсуждение полученных результатов по макроконкрециям

Ниже рассмотрим полученные нами данные и сравним с данными предшественников. Одной из интересных особенностей изученных конкреций является высокое содержание Fe относительно Mn. При этом в ряде работ предшественников были изучены конкреции с похожим химическим составом. Но в предыдущих работах не приводилось обсуждение причин вариаций в содержании оксидов Fe и Mn. На диаграмме соотношения Fe₂O₃ и MnO (рис. 21) отчетливо видно, что содержание Fe₂O₃ и MnO варьирует в широком диапазоне в ЖМК Карского моря (Vereshagin et al., 2019; Батурин, 2011; Школьник, 2012; Гуревич и Яковлев 2005 год). Для выяснения закономерностей изменения содержания Fe₂O₃ и MnO все данные были разделены на 6 групп по содержанию оксидов и вынесены на топографическую основу (рис. 22, 23).

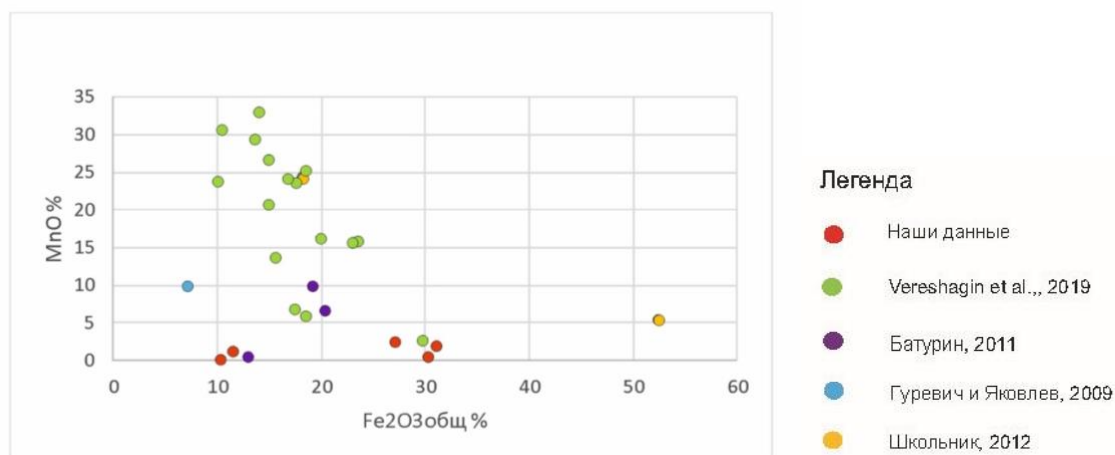


Рисунок 21. Диаграмма распределения оксидов Fe и Mn

Более того, были созданы карты на основе этих данных по распределению концентрации оксида марганца (рис. 22) и оксида железа (рис. 23) по отношению к береговой линии.

Легенда

- 0-5 масс. % MnO
- 5-10 масс. % MnO
- 10-15 масс. % MnO
- 15-20 масс. % MnO
- 20-25 масс. % MnO
- 25-32 масс. % MnO

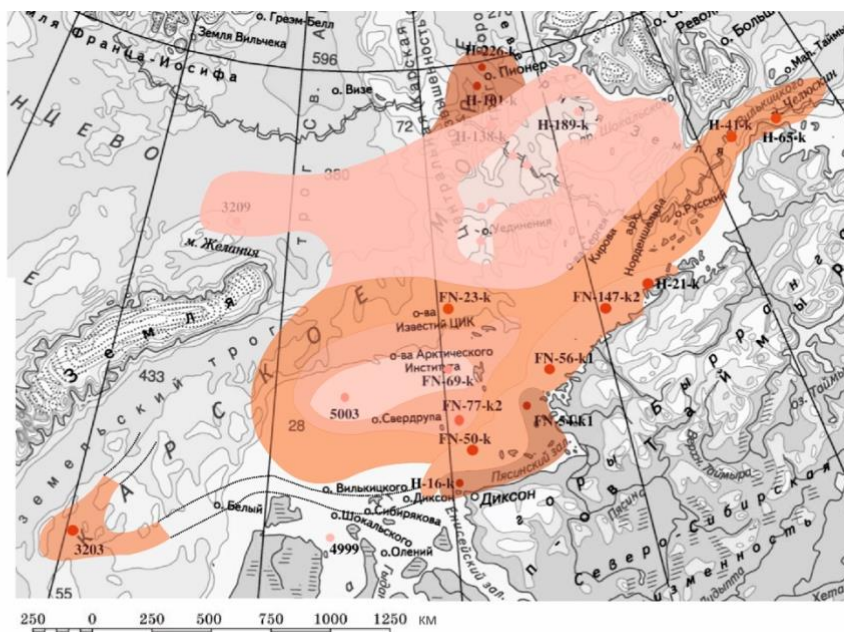


Рисунок 22. Карта содержания MnO ЖМК Карского моря в изученных конкрециях и по материалам предшественников (Vereshagin et al., 2019; Батурин, 2011; Школьник, 2012; Гуревич и Яковлев, 2005)

Легенда

- 5-15 масс. % Fe_2O_3
- 15-20 масс. % Fe_2O_3
- 20-25 масс. % Fe_2O_3
- 25-35 масс. % Fe_2O_3
- >35 масс. % MnO

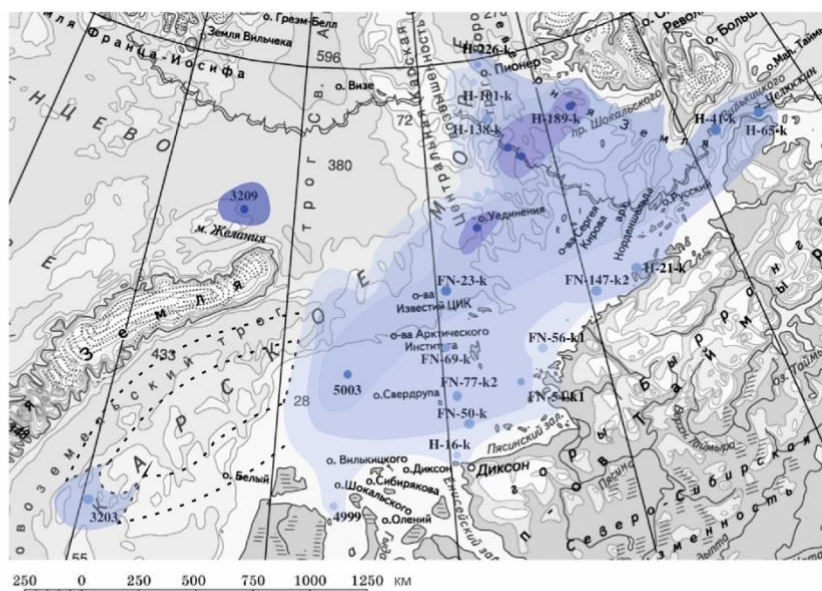


Рисунок 23. Карта содержания Fe_2O_3 ЖМК Карского моря в изученных конкрециях и по материалам предшественников (Vereshagin et al., 2019; Батурин, 2011; Школьник, 2012; Гуревич и Яковлев, 2005)

Построенные карты свидетельствуют о том, что максимальное содержание Mn конкрециях отмечается в прибрежных зонах и прогрессивно уменьшается к центральным частям бассейна. Очевидно, что полученная закономерность может быть объяснена привнесом марганца в прибрежные зоны и/или быстрым его осаждением на мелководье.

Среднее содержание марганца в земной коре около 0,1 %, в различных горных породах оно колеблется от 0,06 до 0,2 %. Марганец встречается в природе главным образом в виде оксидов, гидроксидов, карбонатов и силикатов (Юдович, 2012).

Поэтому источником марганца должны выступать какие-то промежуточные резервуары, в которых он накапливается до поступления в прибрежные зоны. Одним из источников Mn на суше могут выступать торфяные болота. Марганцем сильно обогащены поверхностные и приповерхностные слои торфа за счет растительной биоаккумуляции. Напротив, содержание железа и марганца в подземных торфах относительно мало из-за их повышенной растворимости в кислых анаэробных водах. Это может свидетельствовать о возможности переноса поверхностного марганца речным стоком в прибрежную зону Карского моря, чьим источником являются многочисленные болота, окружающие исследуемый регион. Наиболее обогащены марганцем низинные болота, расположенные в долинах рек – на низких террасах и в поймах (Shotyk et al., 1990).

Болота, прибрежных районов Карского моря детально не изучены, однако существует ряд работ по геохимическим особенностям болот Западной Сибири

(Ветренникова, 2021; Архипова, 2012; Stępniewska et al., 2010). В статье В.С. Архипова, 2012 описывается процесс локализации марганца на болотах Суховском, Гусевском и Клюквенном (таежная зона Томской области). Часть марганца включается в биологический круговорот, часть адсорбируется торфяной залежью, а остаток с дополнительно образовавшимся марганцем в процессе торфообразования поступает с гидрохимическим стоком в нижнюю ступень и переносится вверх по течению реки. По результатам определения марганца в торфе болотных массивов установлено, что содержание марганца обычно выше 100 и доходит до 950 мг/кг. В статье Веретенниковой, 2021 приведены данные по геохимии еще трех тундровых болот Западной Сибири, а именно Бакчарского, Кинзяровского и Центрального (южно-таежная зона Западной Сибири). Распределение Mn в залежах Бакчарского и Кинзяровского болот характеризуется резким увеличением концентраций в верхнем слое 0–50 см. Резко дифференцированный тип характерен для Mn в болотах, его концентрации максимальны в поверхностных слоях и в слое на глубине 40–50 см, ниже по профилю их концентрации резко снижаются и практически не изменяются на протяжении всего вертикального профиля. В работе Stępniewska et al., 2010 также было доказано, что Mn локализуется в поверхностных слоях (0-20 см) и достигает там максимальных значений. Содержания колеблются в пределах 0,022-0,07 мг*кг⁻¹.

Все вышеперечисленные характеристики тундровых болот Западной Сибири в совокупности говорят о больших концентрациях марганца в верхних слоях торфяных залежей и о возможности их миграции с речным стоком на далекие расстояния.

Взаимосвязь скорости осаждения марганца с глубиной

Нами также была составлена карта (рис. 24) и диаграммы (рис. 25, 26) зависимости содержания Mn и Fe от глубины пробоотбора. В местах, где глубина меньше – видно заметное обогащение марганцевой составляющей и наоборот.

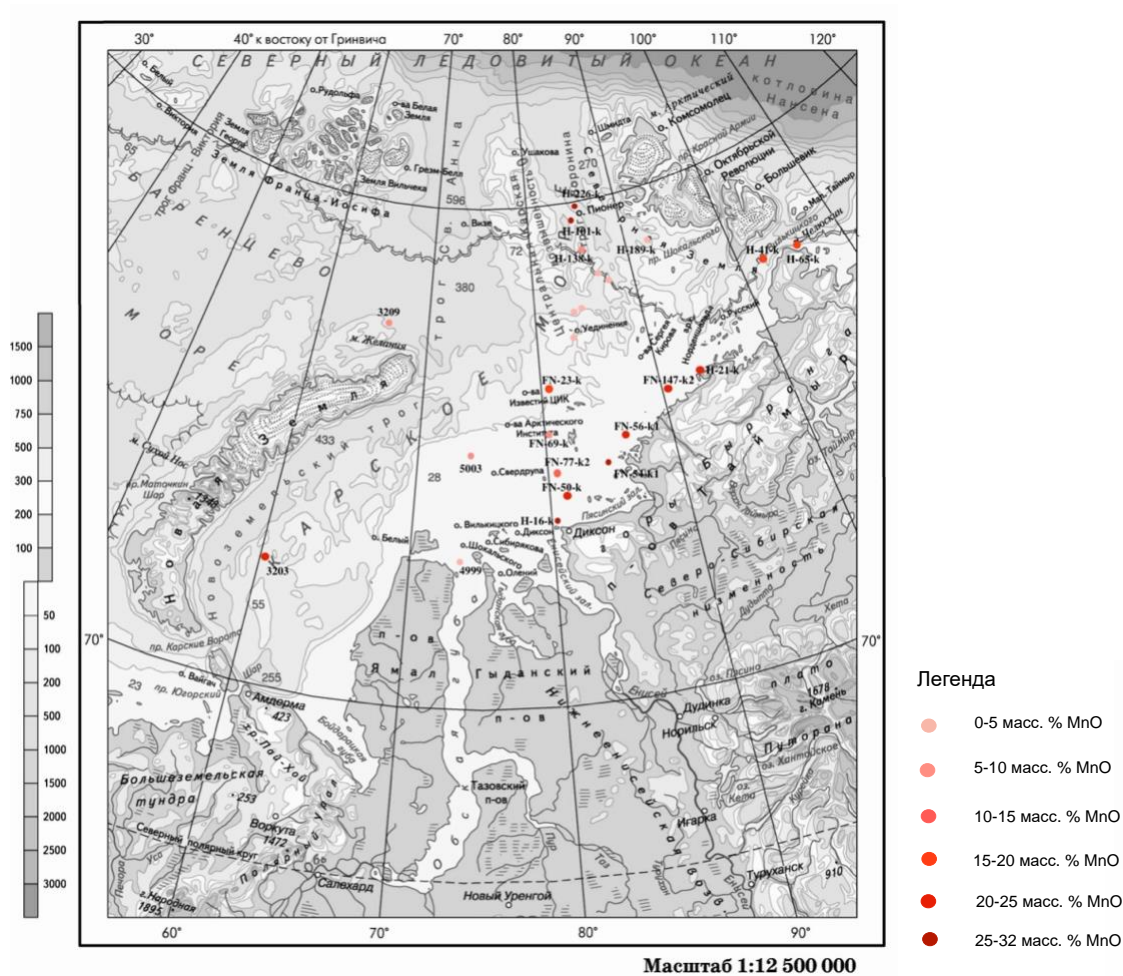


Рисунок 24. Карта содержания MnO на различных глубинах в ЖМК Карского моря и по материалам предшественников (Vereshagin et al., 2019; Батурин, 2011; Школьник, 2012; Гуревич и Яковлев, 2005)

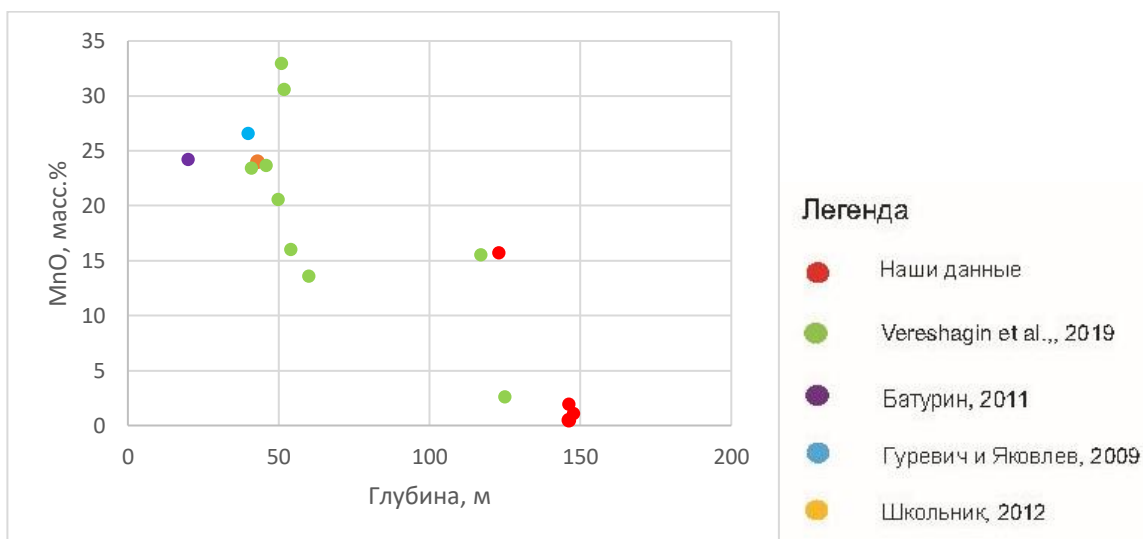


Рисунок 25. Диаграмма зависимости глубины и содержания марганца (наши данные, Vereshagin et al., 2019; Батурин, 2011; Школьник, 2012; Гуревич и Яковлев, 2005)

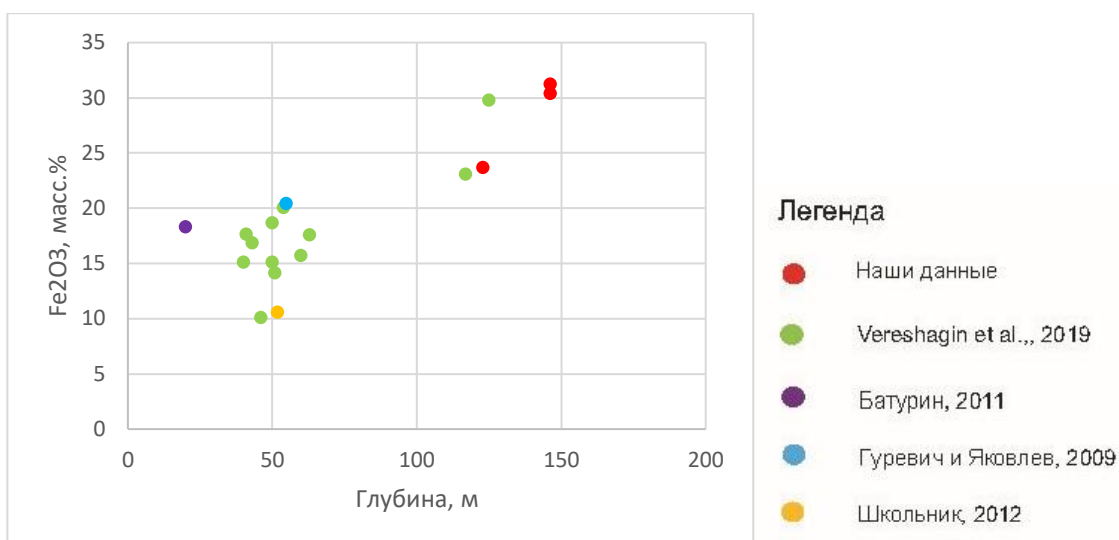


Рисунок 26. Диаграмма зависимости глубины и содержания марганца (наши данные, Vereshagin et al., 2019; Батурин, 2011; Школьник, 2012; Гуревич и Яковлев, 2005)

Было выявлено, что распределение содержания MnO и Fe₂O₃ действительно зависит от глубины пробоотбора. Стоит правда учитывать, что глубина прогрессивно увеличивается при продвижении от прибрежных зон к центру Карского моря. Поэтому мы не можем утверждать, что именно глубина, а не удаление от линии берега является главным фактором, контролирующим содержание оксидов Fe и Mn.

Материковый сток в Карское море составляет 1350 куб. км в год, что превышает суммарный сток в остальные моря Сибирского шельфа. Хотя в Карское море впадает большое число рек, но основной объем речной воды (75-80%) поставляют две реки - Енисей (600 куб. км/год) и Обь (450 куб. км/год) (Весман, 2012). По акватории моря речные воды растекаются в зависимости от господствующих ветров. Они могут либо расходиться веерообразно по значительной части моря, либо отклоняться к северо-западу, либо, наконец, двигаться узкой полосой вдоль материкового побережья на восток, к морю Лаптевых. На рисунке 27 приведена карта поверхностных течений Карского моря.

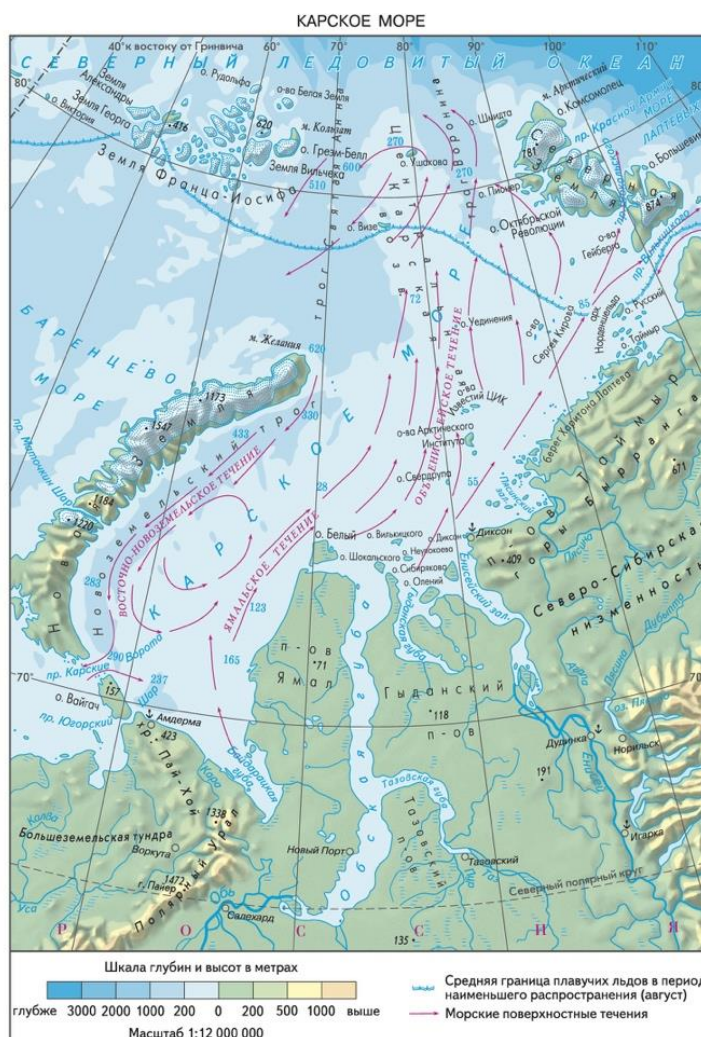


Рисунок 27. Карта поверхностных течений Карского моря

(<https://sibir.arktifiksh.com/>)

Соответственно карта течений в Карском море показывает, что воды, поступающие с континента, могут течениями распределяться по всему морю. При этом проведенный нами анализ показал, что поступающий с континента Mn осаждается в прибрежных зонах.

Так согласно Батурина, 2011 береговые зоны морей — это «фабрика», поставляющая растворенный Mn и в меньшей мере Fe в океан. В окраинных районах океанов на континентальном шельфе и прибрежных зонах, где скорости накопления осадков речного стока велики и в их толще создаются восстановительные условия благоприятствующие накоплению Mn. (Батурина, 2011).

Таким образом, Mn в значительно большей степени, чем Fe, связан с гидросферой, и его геохимическая миграция полностью контролируется изменениями физико-химических параметров морской воды, а также наличием речного стока. На рисунке приведена последовательность отложения оксидов Fe и Mn на морском шельфе (Базилевская, 2003).

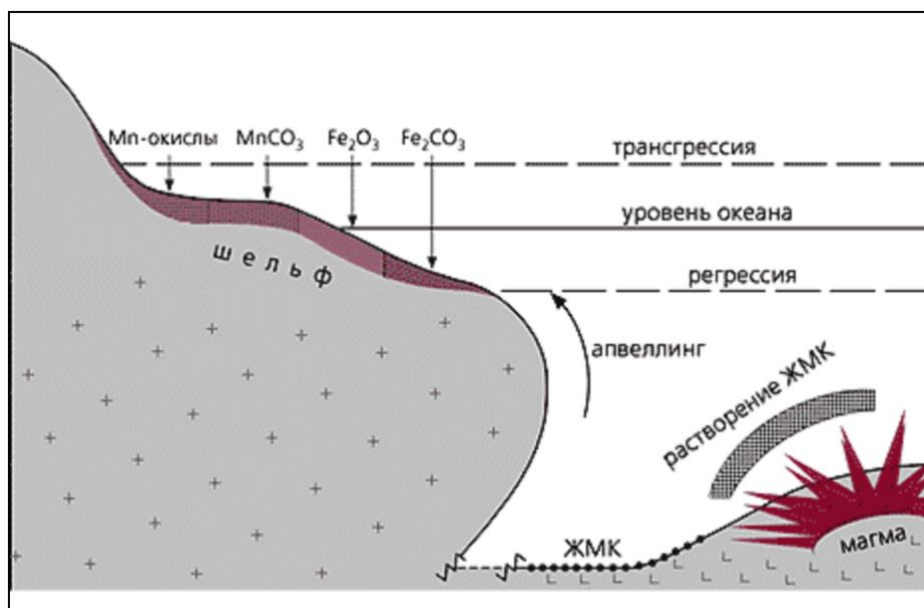


Рисунок 28. Последовательность отложения руд в шельфовой зоне (Базилевская, 2003)

Связь содержания марганца с Eh

В работе Stępniewska et al., 2010 отмечено, что снижение окислительно-восстановительного потенциала (Eh) было причиной увеличения содержания Mn в среде. Для трех образцов из пяти у нас имеются гидрогеологические данные pH и Eh (Таблица 5), измеренные в интервале осадка, содержащего конкреции.

Таблица 5. Значения pH и Eh, измеренные в интервале осадка, содержащего конкреции для трех образцов

№	Eh	MnO
278G	148,3	1,931
228G	-115	2,389
256G	149,7	1,042

Прослеживается приближенная к линейной зависимость – увеличение содержания оксида марганца напрямую связано с уменьшением окислительно-восстановительного потенциала, а значит с наличием восстановительных условий, так как вещество будет обладать тем большей восстановительной способностью, чем больше числовое значение ее отрицательного потенциала (Шигаева, 2020).

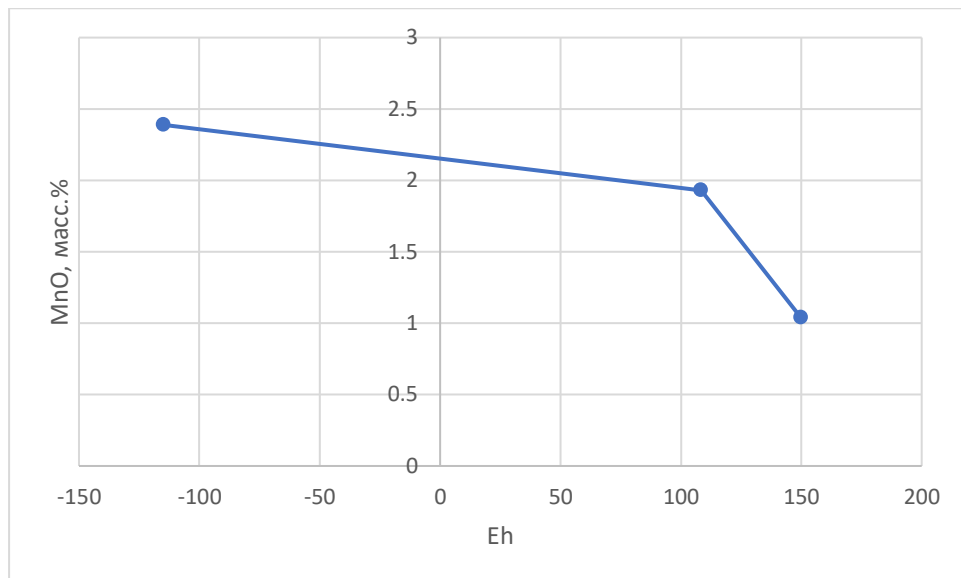


Рисунок 29. График зависимости концентрации оксида марганца от значения окислительно-восстановительного потенциала

Генезис

Отобранные железомарганцевые конкреции характеризуются сходными минералогическими и геохимическими свойствами, что указывает на сходные условия формирования. Так как условия формирования данных конкреций не были связаны с магматическими и тектоническими событиями – можно полагать, что они являются диагенетическими или гидрогенными, или же при их формировании в разной степени участвовали оба процесса (Hein et al., 2013).

Основной фактор формирования гидрогенных железомарганцевых корок – наличие бескислородного и обогащенного марганцем слоя, так как такого типа корки формируются из морской воды, которая в свою очередь недонасыщена оксидом марганца и, следовательно, марганец не может осаждаться самостоятельно. Однако, Карское море относительно хорошо вентилируется (Фолкнер и др., 2004), что означает, что в данном случае отсутствует кислородоограниченный слой. Более того, скорость осадконакопления в голоцене достаточно высокая (Фолкнер и др., 2005), что должно свидетельствовать о высокой скорости роста конкреций. Образцы, отобранные мною для исследования, находились в морских нефелоидных голоценовых осадках и имели простое (1-2 зоны) структурное строение – что может подтверждать высокую скорость роста. Поскольку скорость роста гидрогенных слоев чрезвычайно медленная (обычно 1–6 мм за миллион лет (Bau et al., 1996; Koschinsky, Hein 2003), железомарганцевые конкреции Карского моря должны образовываться главным образом в результате диагенетического процесса.

Для определения генетического типа конкреций нами был построен ряд диаграмм (рис 30,31,32,33).

Для сравнения была сделана выборка геохимических данных для ЖМК разного генезиса - диагенетических (Vereshagin et al., 2019; Батурин, 2009; Батурин, 2011; Батурин и Дубинчук, 2009), гидrogenных (Hein et al., 2015) и гидротермальных (Zeng et al., 2012; Josso et al., 2017) образцах железомарганцевых конкреций и корок.

На диаграмме соотношения Ce/Ce^* и концентрации Nd (рис. 28), предложенный Bau et al (2014) – все диагенетические железомарганцевые корки и конкреции образуют общую группу, характеризующуюся соотношением $Ce/Ce^* < 1$ (0,7–0,9) и содержанием $Nd > 10$. Конкреции такого генезиса сильно отличаются и от гидротермальных корок и конкреций (Zeng et al., 2012; Josso et al., 2017), и от гидrogenных (Hein et al., 2015). В это же поле попадают и фигуративные точки исследованных образцов.

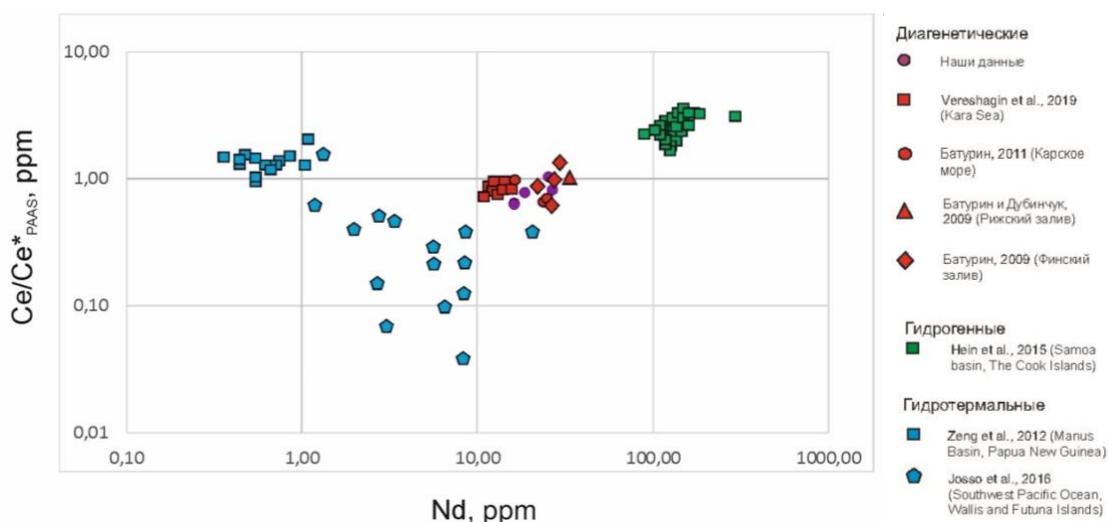


Рисунок 30. Различные генетические типы Fe-Mn корок и конкреций по соотношению Ce/Ce^* и концентрации Nd (Bau et al., 2014)

Так как мы уже говорили о возможности влияния обломочного материала на содержание микроэлементов в конкрециях и корках – то предлагается использовать не только содержания микроэлементов, но и их соотношения (рис. 31). Если предположить, что источником алюминия в конкрециях был только терригенный материал, то можно судить о степени обогащения конкреций теми или иными элементами относительно фона обломочного вещества.

На диаграмме $Cu^N - Ce^N$ (рис. 29) диагенетические конкреции (наши образцы, Vereshagin et al., 2019; Батурин, 2009; Батурин, 2011 г.; Батурин, Дубинчук, 2009) характеризуются относительно низким содержанием Cu ($Cu^N < 10$) и содержанием Ce (Ce^N

< 50). Гидрогенные конкреции (Hein et al., 2015) характеризуются относительно высоким содержанием Cu ($Cu^N > 10$) и содержанием Ce ($Ce^N > 50$). Однако один образец (Батурин, 2009) выбивается и может являться образцом смешанного генезиса. Высокотемпературные и низкотемпературные гидротермальные конкреции характеризуются относительно высоким содержанием Cu ($Cu^N > 10$) и относительно низким содержанием Ce ($Ce^N < 50$).

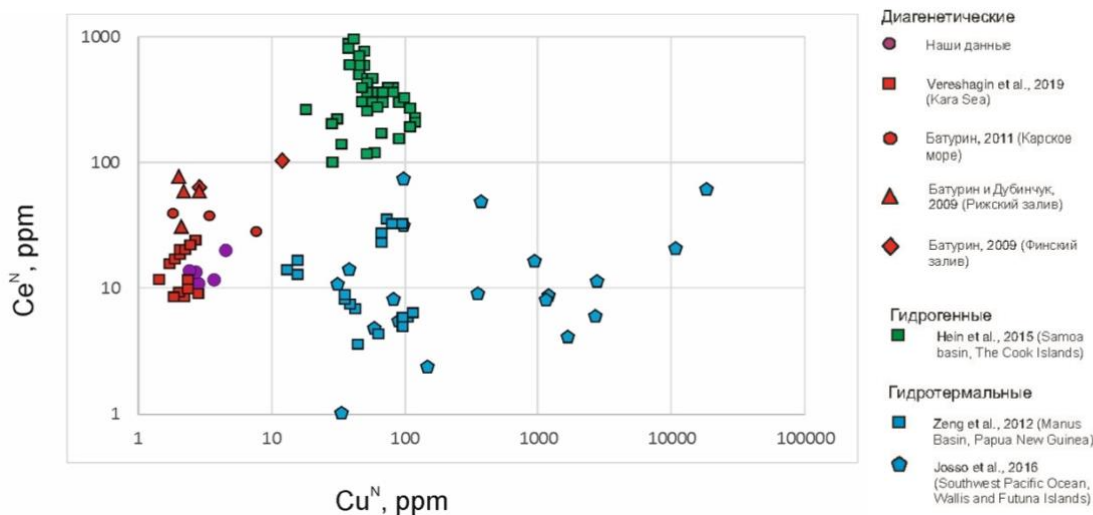


Рисунок 31. Различные генетические типы железомарганцевых корок и конкреций на графиках $Ce^N - Cu^N$. Примечание: $Ce^N = (C_{Ce}/C_{Al})_{\text{проба}} / (C_{Ce}/C_{Al})_{\text{PAAS}}$; $Cu^N = (C_{Cu}/C_{Al})_{\text{проба}} / (C_{Cu}/C_{Al})_{\text{PAAS}}$.

На диаграмме Zr-Ce (рис. 32) исследуемые конкреции характеризуются следующими содержаниями: Zr (76-179 ppm) и Ce (36,6-59,5 ppm), что также относит конкреции к диагентическому типу образования, так как гидротермальные характеризуются значительно более низкими содержаниями Zr и Ce. Гидрогенные же конкреции характеризуются высокими содержаниями Zr и Ce.

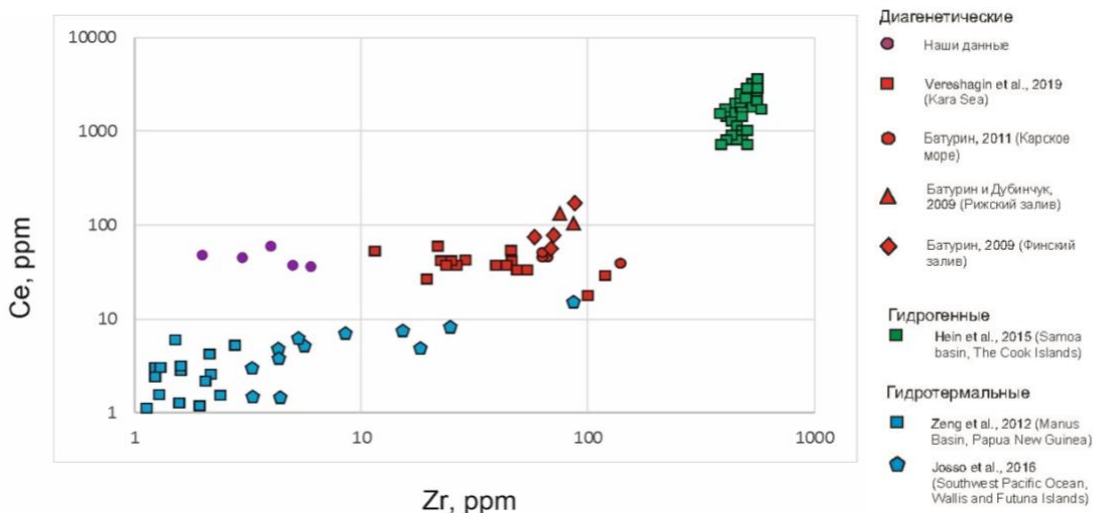


Рисунок 32. Различные генетические типы Fe-Mn корок и конкреций на диаграмме Ce-Zr

На диаграмме $((Co + Ni + Cu)/1000 - Ce$ (рис. 33) диагенетические конкреции (наши данные, Vereshagin et al., 2019, Батурин, 2009, Батурин, 2011, Батурин и Дубинчук, 2009) характеризуются низким содержанием Co, Ni и Cu. Гидрогенные конкреции характеризуются высокими содержаниями этих параметров, а гидротермальные имеют разные показатели в зависимости от температуры образования. Высокотемпературные гидротермальные конкреции (Zeng et al., 2012) характеризуются низким содержанием Co, Ni и Cu и низким (< 10 ppm) содержанием Ce. Напротив, низкотемпературные гидротермальные конкреции (Josso et al., 2017) характеризуются высоким содержанием Co, Ni и Cu и низким (< 10 ppm) содержанием Ce.

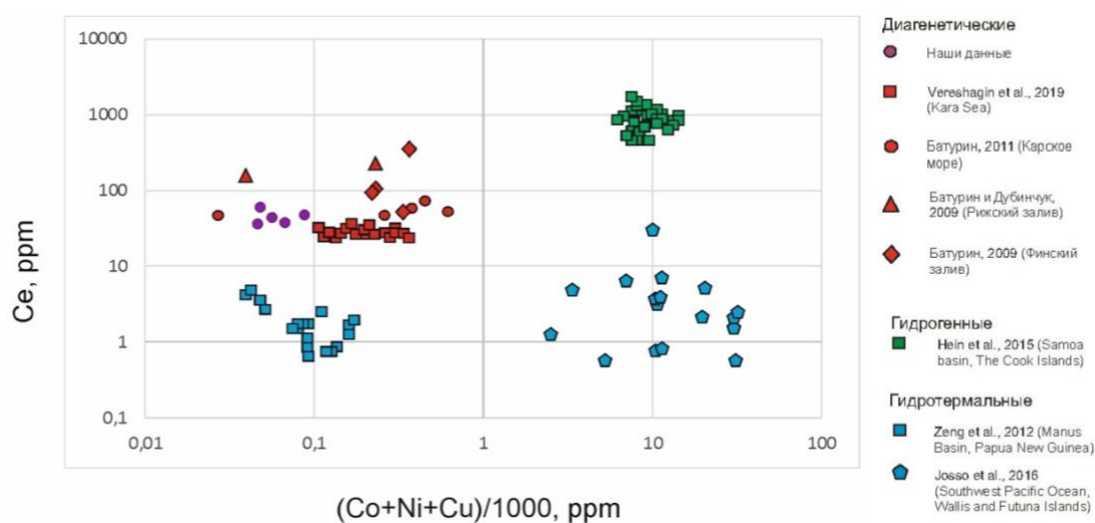


Рисунок 33. Различные генетические типы Fe-Mn корок и конкреций на диаграмме $((Co + Ni + Cu)/1000 - Ce$

На основании вышеизложенного (геологические условия, скорость роста и химические особенности) можно предположить, что железомарганцевые конкреции из Карского моря образовались в результате диагенетического процесса.

Микроконкреции

Расположение и сводная информация

Образцы железомарганцевых микроконкреций были отобраны из осадка, отобранного в ходе научного рейса ТТР-21.

Координаты отбора образцов, название полигонов и краткое описание приведены в таблице 6 и показаны на рисунке 12.

Таблица 6. Образцы железомарганцевых микроконкреций

№	Номер образца	Широта	Долгота	Глубина, м	Интервал отбора образца, м	Полигон	Описание
1	254G	077°51,14' N	084°21,68' E	152,53	0.00-0.03	Limacina	5 сфероидальных конкреций, половина конкреции и 1 двойниковый сросток
2	258G	077°47,71' N	084°24,92' E	139,16	0.00-0.02	Limacina	5 сфероидальных конкреций и 1 двойниковый сросток
3	301G	77°50,88' N	084°38,35' E	167.30	0.06-0.07	Limacina	1 сфероидальная конкреция, 1 двойниковый сросток и 1 конкреция неправильной формы
4	305G	77°47,21' N	084°38,38' E	161.32	0.00-0.07	Kasania	2 конкреции неправильной формы

Литология осадка

Точка опробования 254G

0.00-0.03 м. Песчано-глинистый наилок, жидкий. В наилке встречаются окатанные зерна грубопсаммитовой размерности. Возможно, это ооиды железомарганцевых конкреций. В разрезе присутствуют морские голоценовые осадки, поверх которых залежали с четким эрозионным контактом морские флювиальные (течениевые)

отложения. Нижняя голоценовая часть колонки была представлена оливково-серыми алевро-пелитами со стяжениями гидротроилита и признаками дегазации, а верхняя часть состояла из серых с буроватыми пятнами песчано-глинистыми алевритами.

Точка опробования 258G

На станции TTR21-AR258G была отобрана колонка, мощностью 2.36 м, которая вскрыла голоценовую толщу, представленную серыми пелитовыми алевритами с точечными стяжениями гидротроилита. Осадок заметно увеличивался по плотности вниз по интервалу.

0.00-0.02 м. Песчано-глинистый наиллок, жидкий. Отмечаются небольшие железистые стяжения (менее 1мм в поперечнике). Наиллок более густой, чем был на станции TTR21-AR254G.

Точка опробования 301G

Область понижения рельефа морского дна включала в себя станцию TTR21-AR301G и представлена была алевро-пелитами.

0.06-0.07 м. Нижняя граница зоны окисления. Глинистый алеврит, включения ооидов железа. Цвет серый.

Точка опробования 305G

0.00-0.07 м. Верхний интервал нарушен при доставании керна. Жидкий наиллок отсутствует. Ниже растянутый интервал текучего алевро-пелита бурого цвета, расплывшегося в лотке. В интервале крупное гнездо жидкого черного ила, возникшего вокруг полуразложившегося стебля водоросли.

Морфология микроконкреций

Все изученные микроконкреции были описаны и изучены под бинокулярным микроскопом.

Конкреции имеют одинаковый ржаво-бурый оттенок. Поверхность конкреций шероховатая и даже бугристая с большим количеством отчетливых зерен кварца.

Микроконкреции, отобранные из **точки опробования 254G (рис. 34) и точки опробования 258G (рис. 35):**

Конкреции имеют от светло-бежевого до темного ржаво-бурого оттенка. Поверхность конкреций шероховатая и бугристая. Большое количество зерен кварца на поверхности конкреции. По форме и размеру отобранные конкреции примерно одинаковые. Их размер варьирует от 1 до 3 мм. Все конкреции сфероидальные. Одна из конкреции представляет собой сдвоенный агрегат.

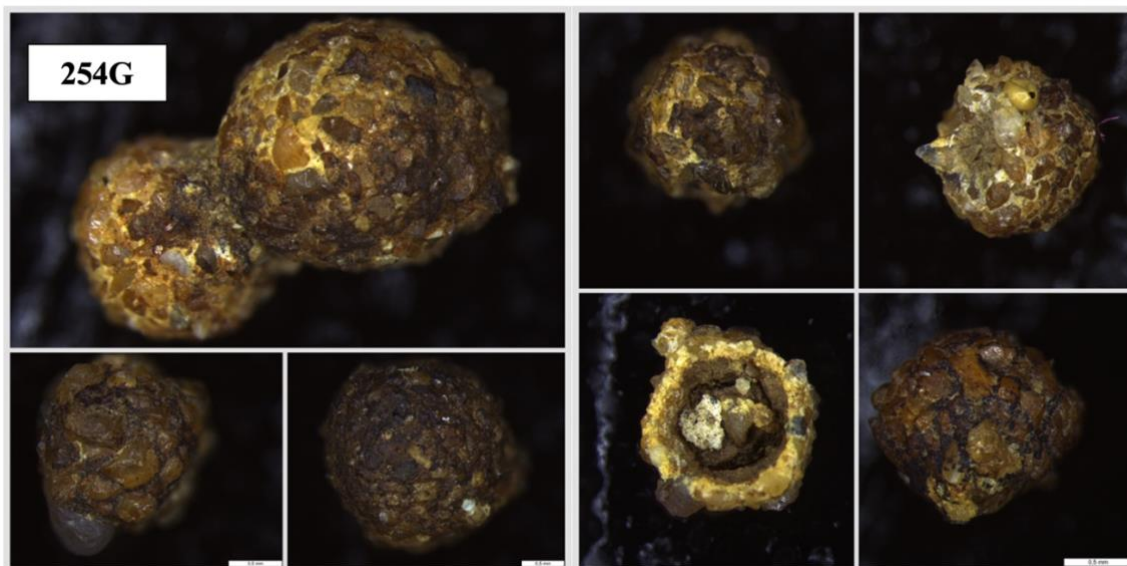


Рисунок 34. Микроконкреции, отобранные из точки опробования 254G

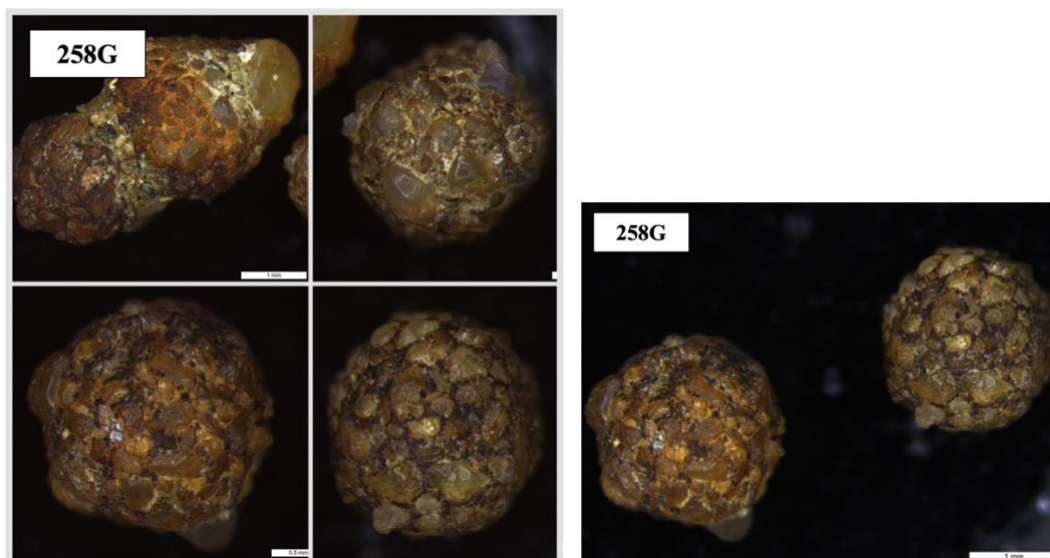


Рисунок 35. Микроконкреции, отобранные из точки опробования 258G

Микроконкреции, отобранные из точки опробования 301G (рис. 36):

Конкреции имеют более светлую окраску, чем из точек опробования 254G и 258G.

Поверхность конкреций шероховатая и бугристая и встречается большое количество зерен кварца на поверхности. По форме отобранные конкреции также напоминают предыдущие: сфероидальная конкреция и двойниковый сросток, но имеется один образец неправильной формы, отличающийся пятнистой окраской. Их размер варьирует от 1 до 3 мм.

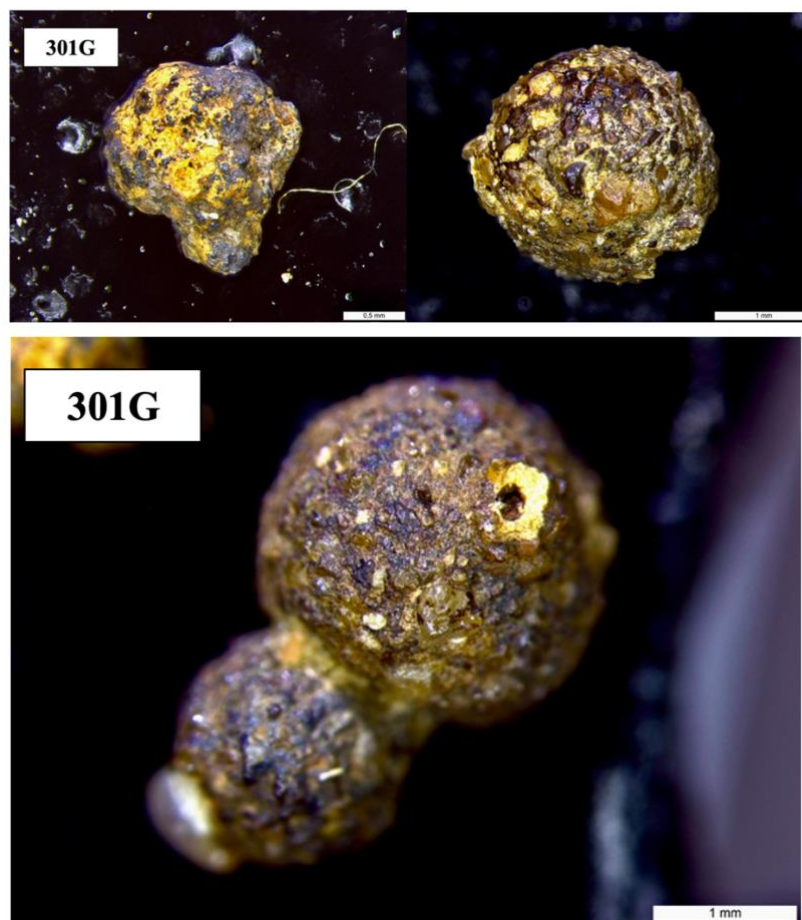


Рисунок 36. Микроконкреции, отобранные из точки опробования 301G

Микроконкреции, отобранные из точки опробования 305G (рис. 37):

Цвет конкреций преимущественно светлый. Поверхность конкреций шероховатая и бугристая с большим количеством трещин. Большое количество отдельных зерен светлого минерала. Размер конкреций в пределах 1 мм. Конкреции сфероидальные.

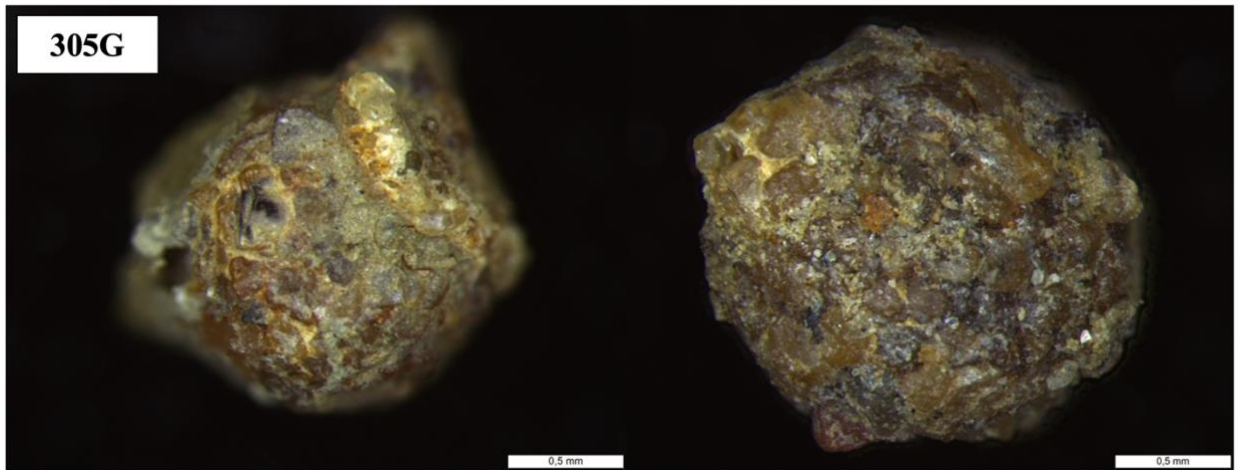


Рисунок 37. Микроконкреции, отобранные из точки опробования 305G

Растровая электронная микроскопия

Конкреция из точки опробования 254G (рис. 38) представлена сросшимися двумя микроконкрециями. На рисунке 40 отчётливо видно, что терригенные зерна угловатые и слабоокатанные сцементированы тонкой скрытокристаллической массой. Согласно полученным спектрам, обломочные зерна имеют в своем составе преимущественно Si, Al, Na, Fe и Mn. Цемент помимо главных элементов (Si, Na, Al) содержит в себе и Fe, и Mn в значительном количестве. Причем, интересно как раз их отношение друг к другу, например, на спектре 1474 мы видим практически одинаковое их содержание по отношению к друг другу, когда как на спектрах 1475 и 1477 Mn заметно превалирует над Fe.

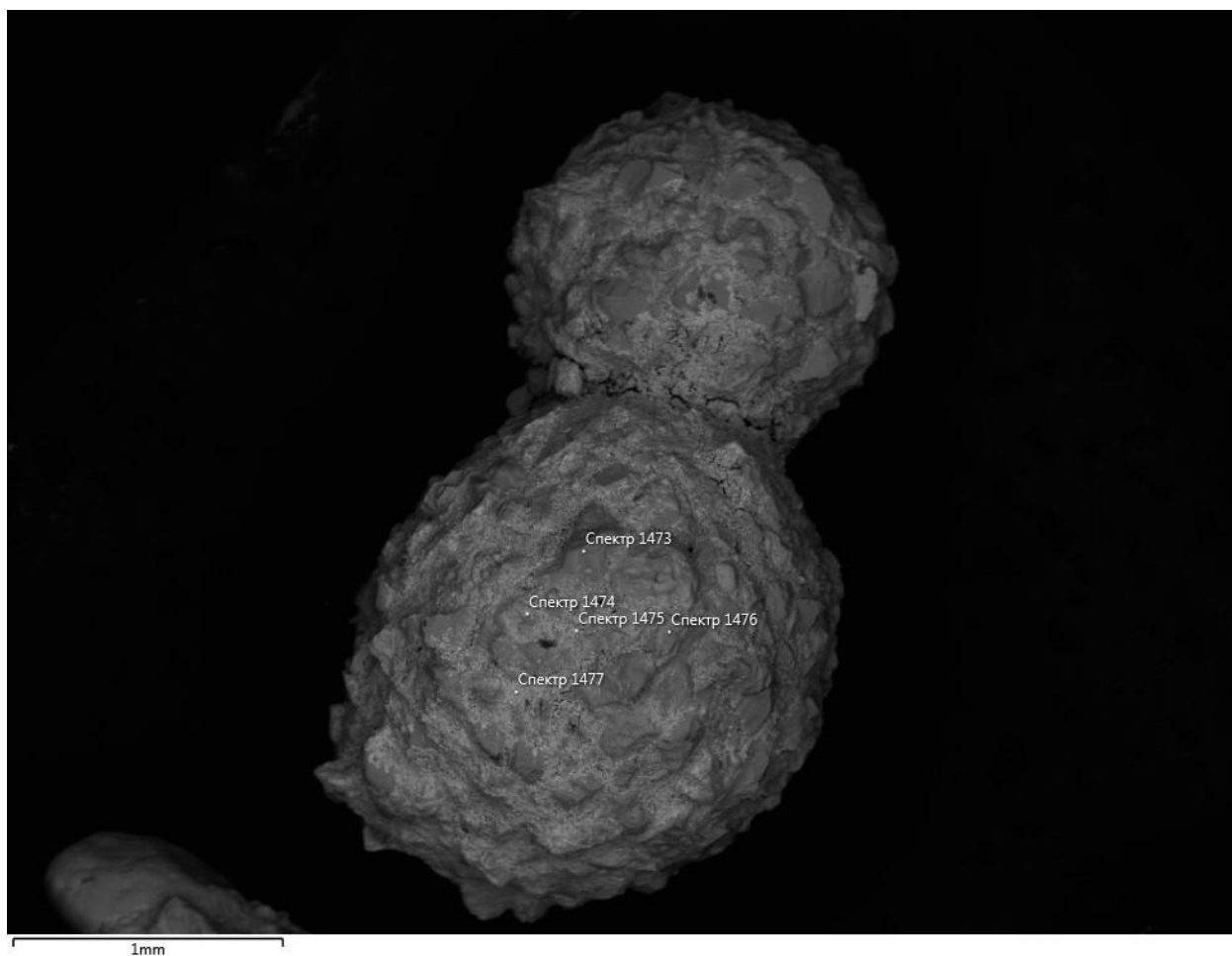


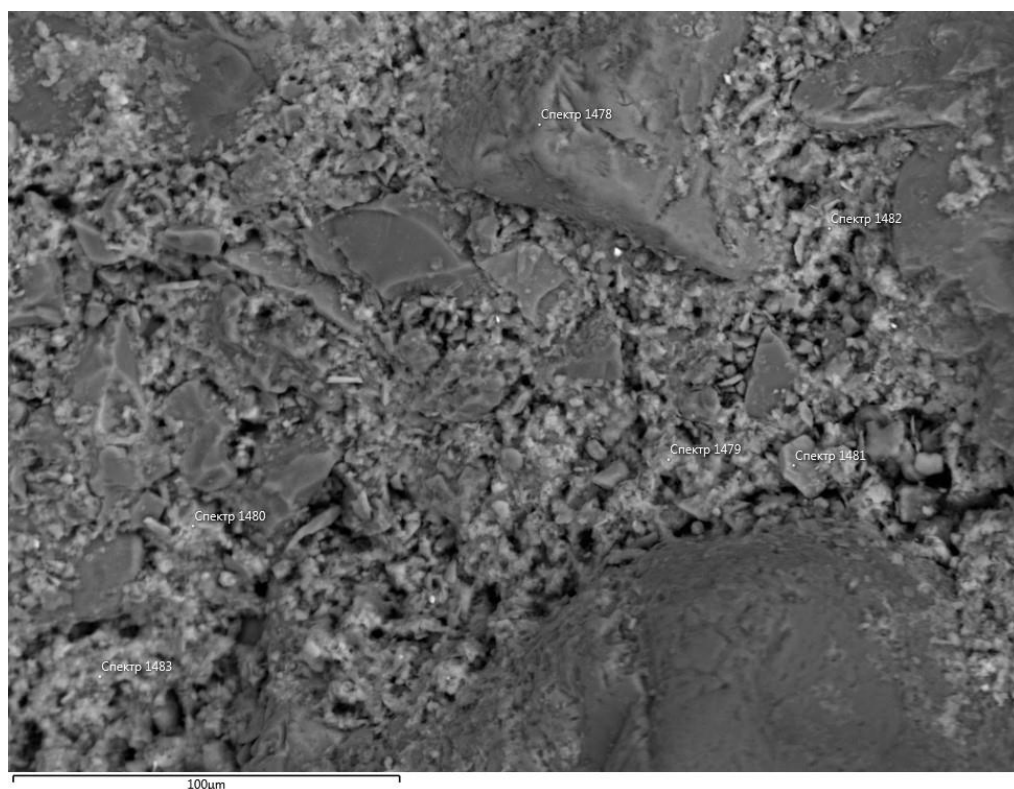
Рисунок 38. Двойной сrostок микроконкреций

Таблица 7. Содержания в масс.% главных элементов в двойном сrostке микроконкреций

№	Na	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca	Mn	Fe	Сумма	Минерал
147 3	11, 95		19, 8	68, 25							100	альбит
147 4	14, 43	5,1 1	5,7 8	22, 46	0,6 9	0,6 9	1,7 2	0,5 4	13,4	13, 73	78,47	железистый цемент
147 5	20, 5	2,8 4	3,7 8	29, 24	0,5 9	1,3 4	1,0 9	1,0 6	9,48	6,6 7	76,59	цемент преимущественно с Mn

147 6			18, 73	64, 56			16, 71				100	КПШ
147 7	15, 1	1,5 5	6,5 4	23, 07		14, 34	2,3 4	13, 27	6,2	3,3 7	85,79	цемент преимущественно с Mn

Поверхность этой конкреции была более детально изучена на РЭМ. В таблице 7 отображено процентное содержание в исследованных точках и отмечены определенные минеральные фазы. Отдельные зерна представлены тремя разными минеральными фазами – КПШ, кварц и альбит. Межзерновое пространство содержит помимо главных компонентов довольно большой процент Mn и Fe. Интересно, что есть точки (спектры 1479, 1480, 1482, 1483), где преобладает Fe, а есть точки (спектры 1484, 1486-1489, 1491), где больше Mn. Более того один из спектров показал большое содержание титана, однако это всего лишь единичный случай и в остальных точках его процентное содержание крайне мало.



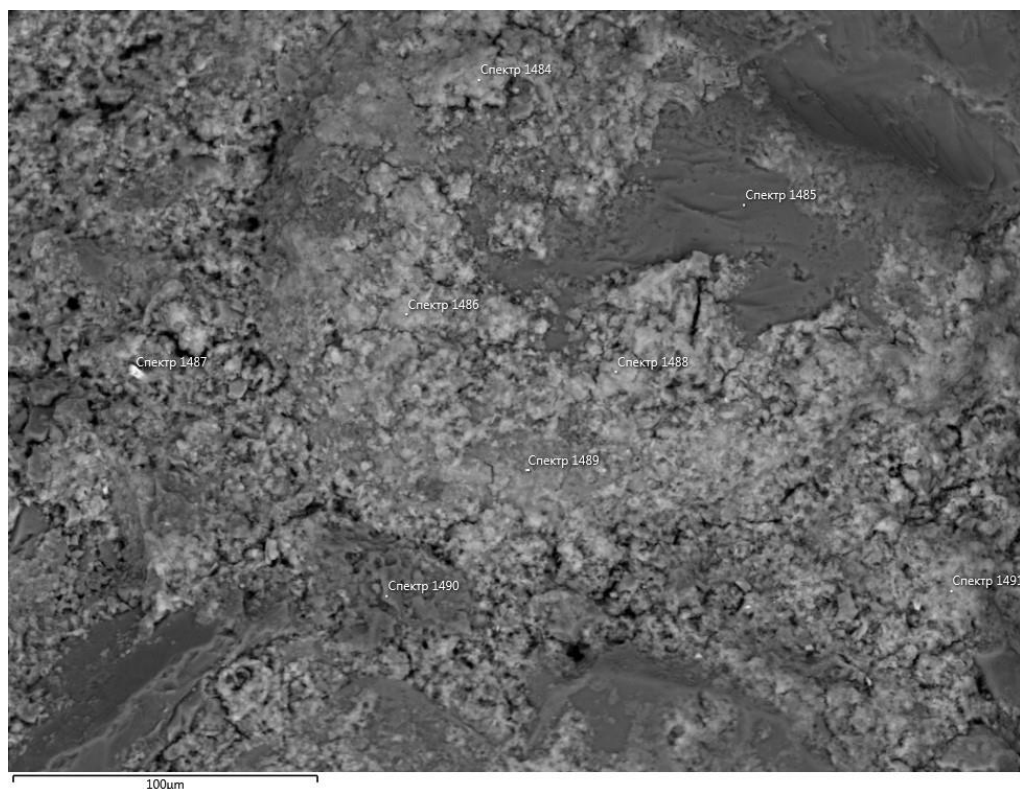


Рисунок 39. Детальное изображение двойного сростка микроконкреций

Таблица 8. Содержания в масс.% главных элементов в двойном сростке микроконкреций (оранжевый – КППШ, синий - кварц, желтый – альбит, прозрачные - цемент)

№	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Сумма	Минерал
1478	0,96		18,82	65,76	14,46					100	КППШ
1479	20,57	2,37	11,42	33	1,73	0,59			6,52	77,14	железистый цемент
1480	0,52	0,91	3,12	35,09	0,3	24,29	32		2,58	99,63	железистый цемент (+Ti)
1481	1,23	0,53	18,4	62,48	13,38			0,45	1,94	99,43	КППШ
1482	21,87	2,54	7,79	21,84	1,66	0,76		0,85	14,08	73,27	железистый цемент
1483	18,44	3,37	13,19	33,41	2,06	0,42	0,69	0,57	9,09	81,24	железистый цемент
1484	4,55	5,96	6,37	23	1,36	1,71	0,37	35,53	14,24	95,07	цемент преимущественно с Mn
1485				100						100	кварц
1486	9,79	5,27	5,14	14,3	1,08	1,58	0,64	32,73	12,46	84,59	цемент преимущественно с Mn
1488	6,96	5,33	6,09	20,81	1,69	2,09		28,33	14,82	88,48	цемент преимущественно с Mn

1489	2,58	2,03	1,95	69,25	0,44	2,46		13,18	3,61	98,3	цемент преимущественно с Mn
1490	12,06		20,33	66,15		0,97				99,51	альбит
1491	12,53	5,13	8,54	21,3	2,19	1,57	0,38	28,76	5,43	86,84	цемент преимущественно с Mn

Также была исследована микроконкреция, в которой можно проследить две зоны – ядро и внешнюю оболочку. Ядро было исследовано тремя спектрами в трёх точках. И в одной точке было найдено зерно с большим процентным содержанием Fe (47,35%) и Ti (42,13%). Остальные точки ядра – зерна КПШ и кварца. Во внутренней оболочке микроконкреции также были найдены отдельные зерна КПШ и кварца, а в межзерновом пространстве наблюдается сильное превышение по содержанию Fe над Mn.

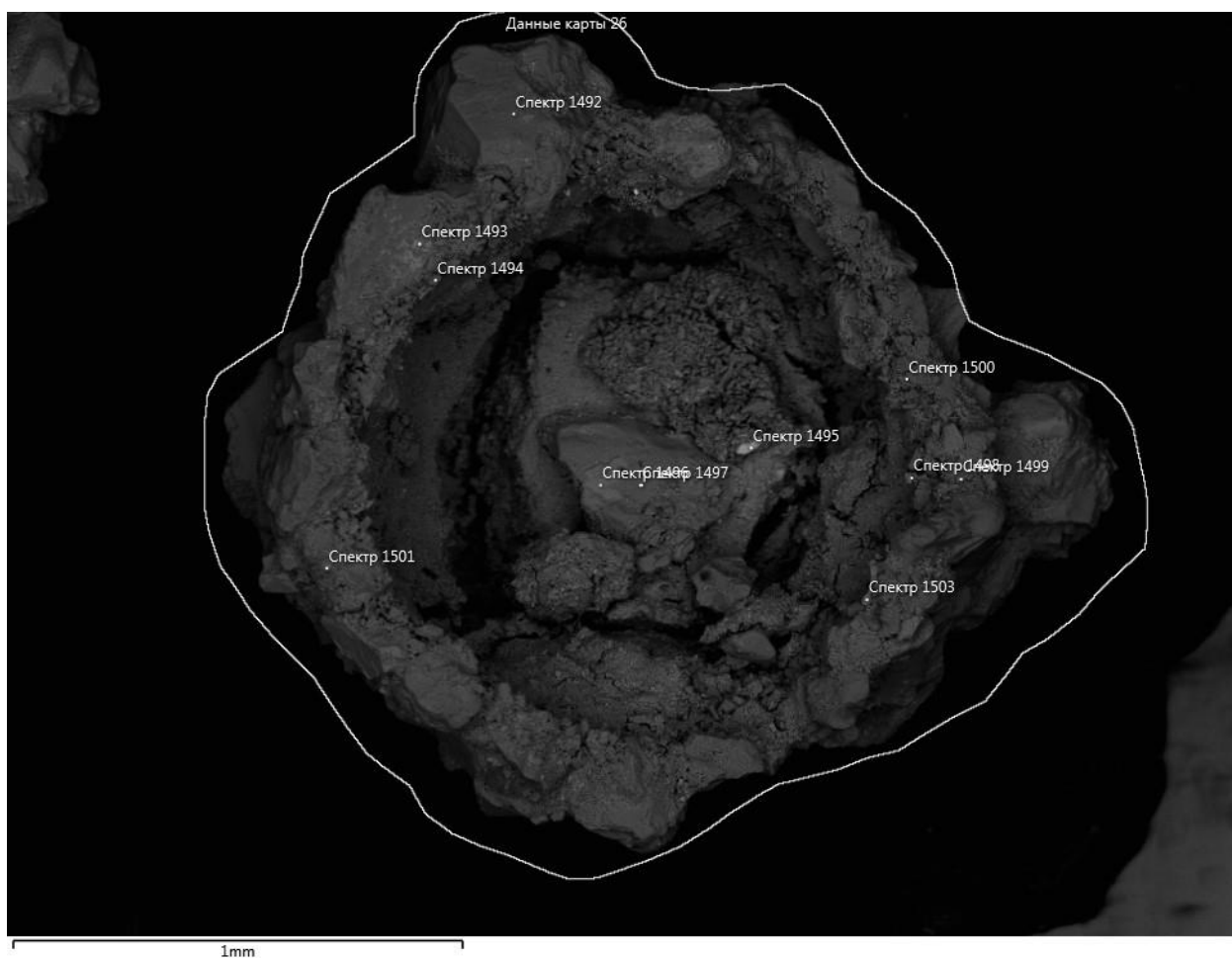


Рисунок 40. Микроконкреция (ядро и внешняя оболочка)

Таблица 9. Содержания в масс.% главных элементов в двойном сростке микроконкреций
(оранжевый – КПШ, синий - кварц)

	№	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Сумма	Минерал
внешняя оболочка	1492				100						100	кварц
	1493	1,72	2,69	3,07	26,67	0,76	3,38	0,41	1,04	51,61	98,03	железистый цемент
	1494				100						100	кварц
ядро	1495			1,4	5,54	1,12		42,13	2,46	47,35	100	железистый цемент (+Ti)
	1496	2,13		18,32	66,05	13,5					100	КПШ
	1497			1,97	98,03						100	кварц
внешняя оболочка	1498	1,33	2,08	10,46	72,13	1,87	1,13		1,87	8,43	99,28	железистый цемент
	1499	0,48		18,57	65,64	14,74				0,57	100	КПШ
	1500			13,21	65,45	19,28				2,06	100	КПШ
	1501	3,11	3,91	5,03	20,78	1,21	4,16	0,37	16,18	36,57	97,44	железистый цемент
	1503			18,56	65,64	15,81					100	КПШ

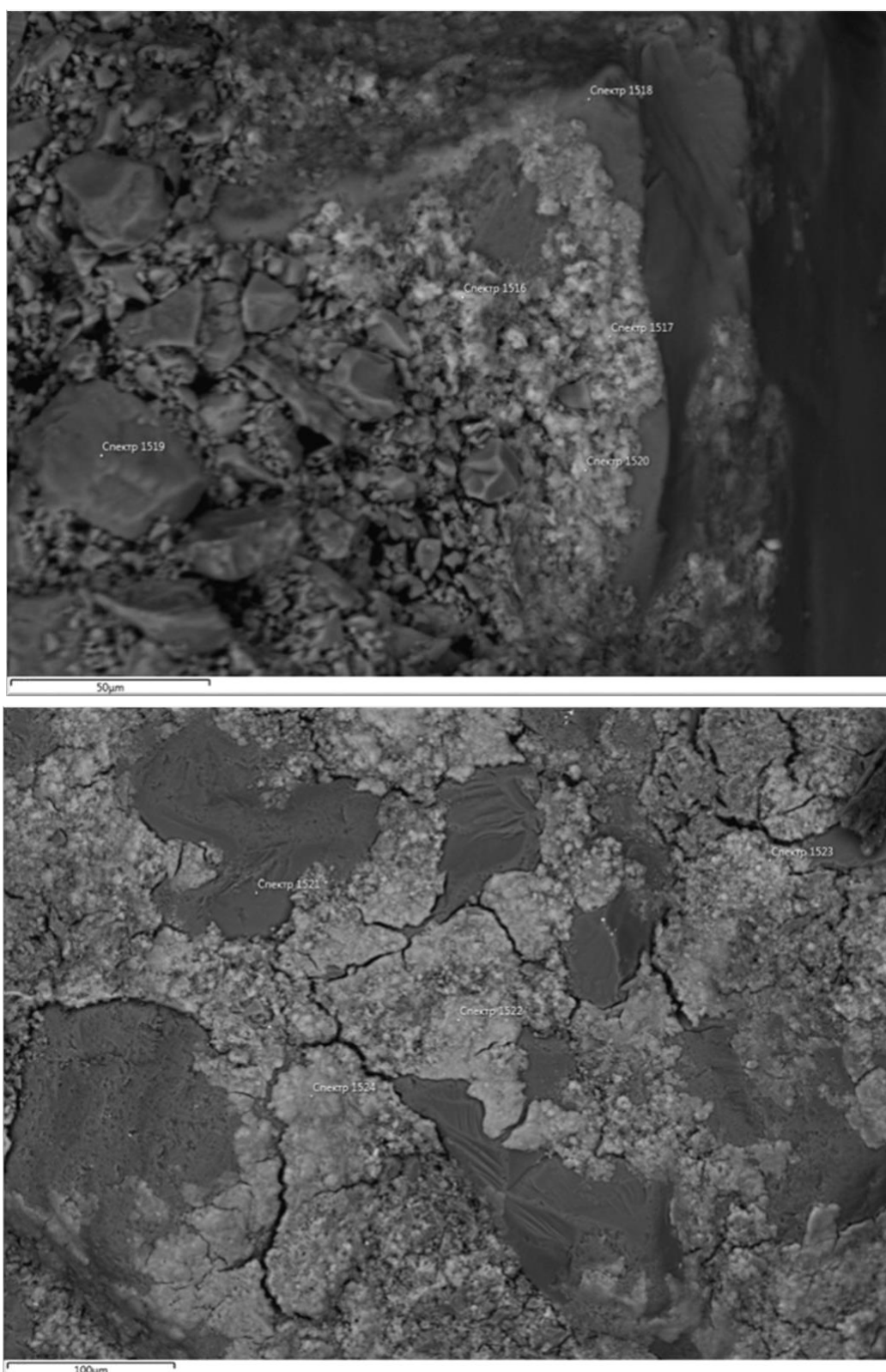


Рисунок 41. Детальное изображение микроконкреций

Более детально была исследована внешняя оболочка. Были также, как и в ядре, встречены отдельные зерна кварца и плагиоклаза. А между ними участки с большим содержанием Fe и Mn, однако процентное содержание марганца примерно в 5-7 раз выше, чем содержание Fe.

Таблица 10. Содержания в масс.% главных элементов в двойном сростке микроконкреций (синий – кварц, желтый - альбит)

№	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Mn	Fe	Сумма	Минерал
151 6	8,33	7,5	6,83	24,4 5	1,1 2	2,65	35,1	4,37	94,78	цемент преимущественно с Mn
151 7	2,58	11,8 5	11,1 7	23,4 7	0,9 8	1,25	35,2 9	8,12	97,54	цемент преимущественно с Mn
151 8				100					100	кварц
151 9	13,3 3		19,7 5	66,5 1				0,41	100	альбит
152 0	7,08	8	3,97	16,4 4	1,2 5	1,05	48,6 1	3,22	92,47	цемент преимущественно с Mn
152 1				100					100	кварц
152 2	4,55	5,58	4,87	12,1 4	1,6 4	3,16	59,3 2	4,95	97,05	цемент преимущественно с Mn
152 3	4,67	7,25	9,11	19,3	1,6 9	1,83	49,4	3,6	97,56	цемент преимущественно с Mn
152 4	2,92	4,19	2,79	6,87	1,6 3	5,73	66,4	3,21	97,05	цемент преимущественно с Mn

Судя по содержанию Fe и Mn в ядре и во внешней оболочке – можно сделать предположение о том, что Mn преимущественно концентрируется во внешней оболочке, а Fe во внутреннем ядре. Такое распределение может свидетельствовать о более позднем осаждении марганца.

В целом, видно, что железо и марганец формируют колломорфные агрегаты на поверхности силикатов, собирая шарики конкреций воедино. Есть участки, обогащенные преимущественно железом или преимущественно марганцем, что свидетельствует о том, что осаждение не всегда происходило одновременно.

Также, было исследовано 9 микроконкреций на системе со сфокусированными электронным и ионным зондами QUANTA 200 3D и по двум были составлены карты распределения.

Были измерены средние размеры конкреций – средний диаметр конкреций составил 1,73 мм (рис. 42).

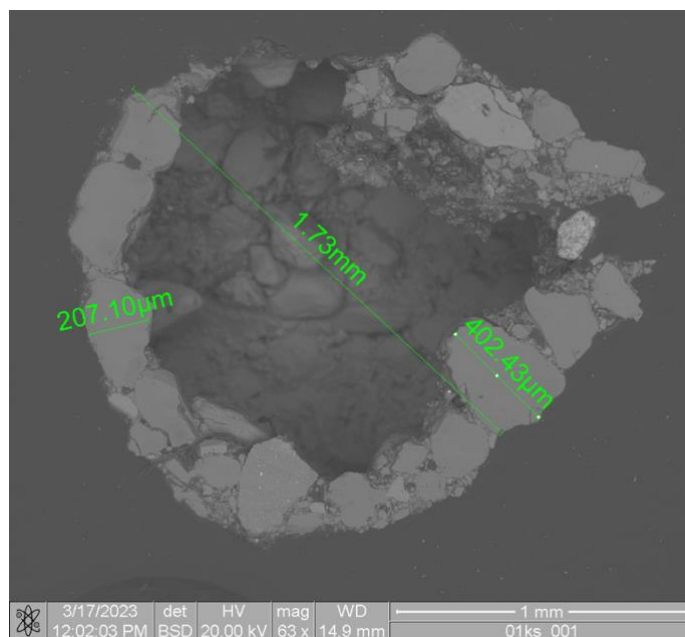


Рисунок 42. Размеры 1 микроконкреции

В стенках всех микроконкреций в разных точках были найдены зерна кварца и КПШ, а также включения Fe (белые включения) и множество белых включений оксида железа с примесью титана. Более того кварц и КПШ имеют закономерные срастания относительно друг друга, что было найдено в трех микроконкрециях (темные пятна – кварц, светлые пятна - КПШ) (рис. 43).

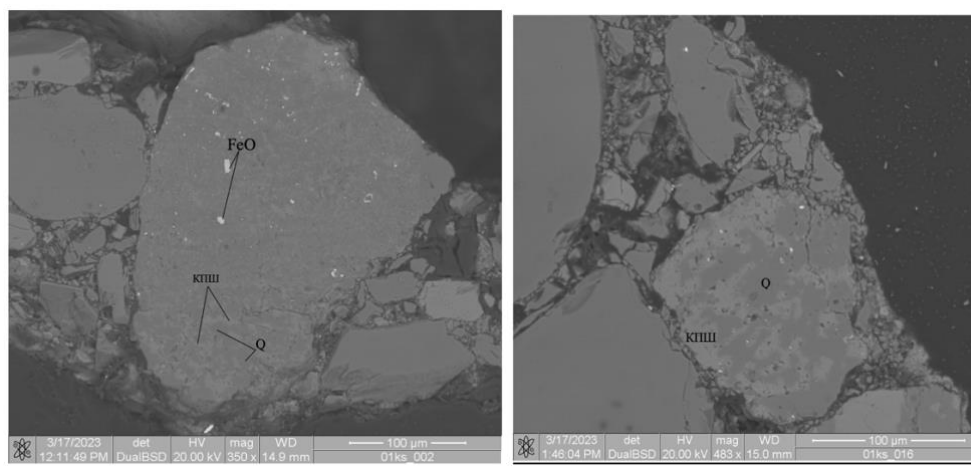


Рисунок 43. Зерна кварца и КПШ с включениями FeO в 1 микроконкреции

Также в некоторых образцах были обнаружены интересные зерна во внутренней части стенок микроконкреций - в котором были обнаружены оксиды железа с примесью титана (рис. 44).

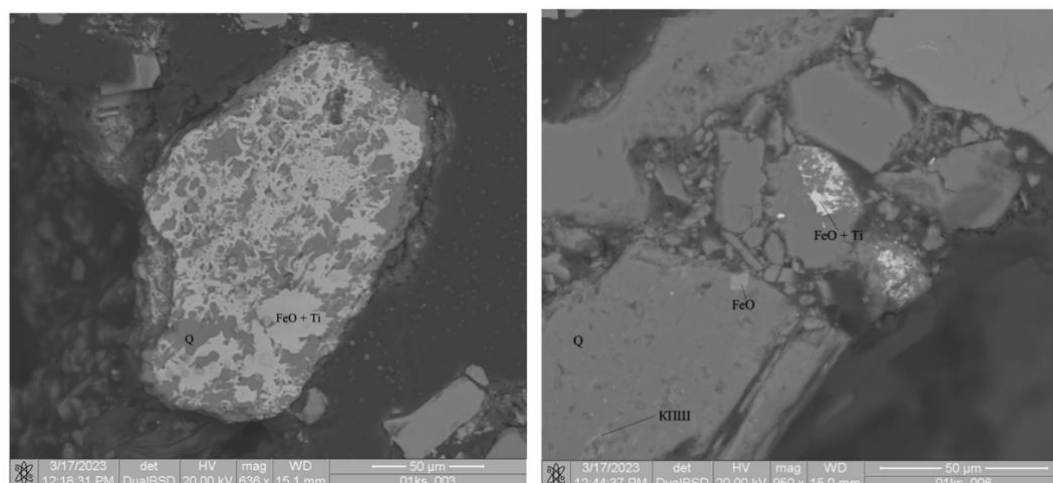


Рисунок 44. Зерна FeO+Ti и кварца

В некоторых конкрециях были обнаружены единичные зерна пироксена, циркона, апатита, монацита, барита и титанита.

По данным двух микроконкреций были составлены карты распределения Mn (слева) и Fe (справа) (рис. 45). Видно, что марганец преимущественно сконцентрирован по периферии внешней стенки микроконкреции, а железо сосредоточено во внутренней части внешней стенки. Это может свидетельствовать о последовательном накоплении Fe и Mn.

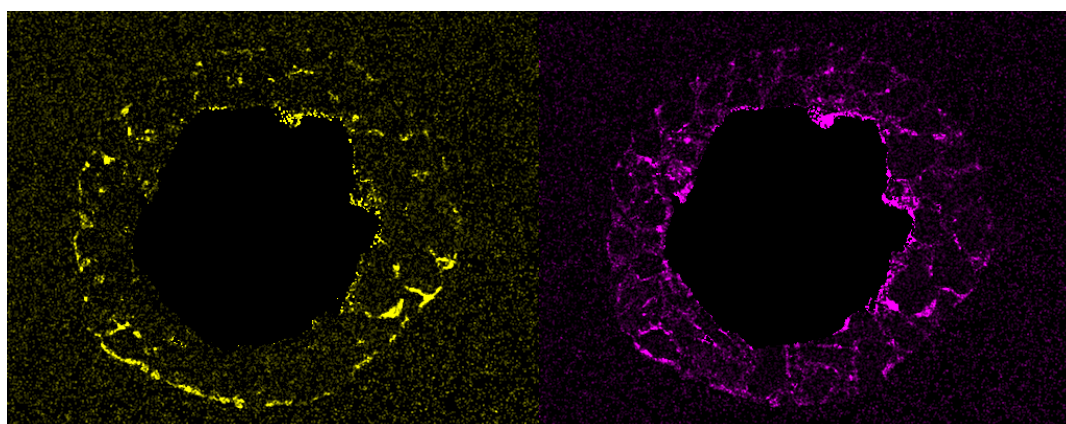


Рисунок 45. Карта распределения Mn (слева) и Fe (справа) во 2 микроконкреции

Для второй микроконкреции были сделаны детальные карты распределения марганца (слева) и железа (справа) во внешней стенке микроконкреции (рис. 46). Вероятно, железо в большей степени рассеяно между зернами, а марганец преимущественно сосредоточен только в межзерновых трещинах. Это также может говорить о том, что накопление железа могло происходить одновременно с образованием колломорфных силикатных агрегатов, а марганец накапливался уже после полного слияния силикатной оболочки.

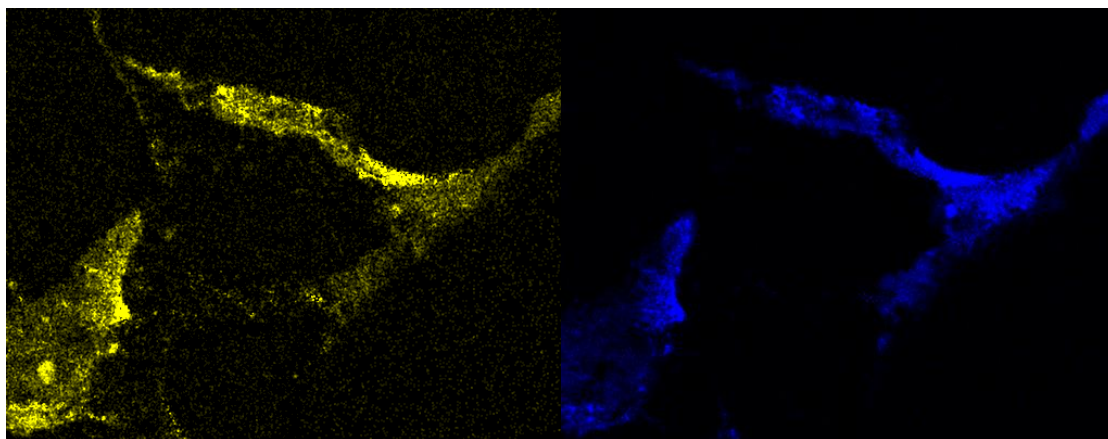


Рисунок 46. Карта распределения Mn (слева) и Fe (справа) во внешней стенке 3 микроконкреции

В этой же микроконкреции было обнаружено большое количество MnO по периферии стенки (рис. 47).

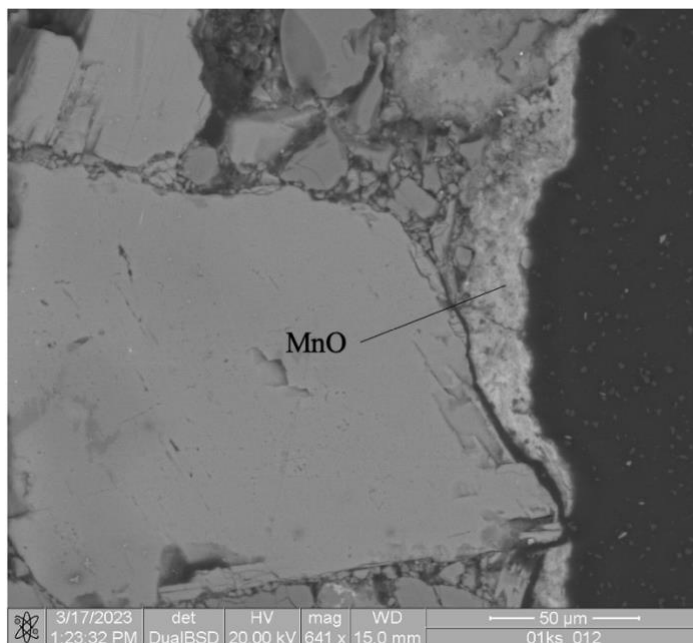
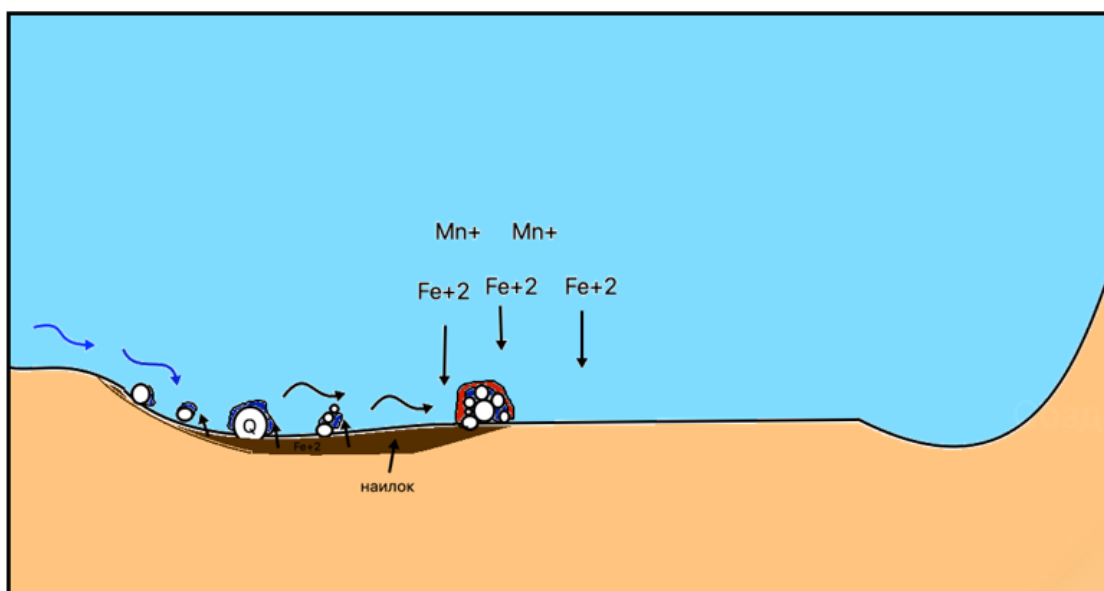


Рисунок 47. MnO по периферии стенки 7 микроконкреции

В целом все микроконкреции имеют схожий состав – кварц, КППШ и скрепляющий цемент с повышенным содержанием железа и/или марганца.

Наращение всех микроконкреций происходит вокруг нерудного кварцевого ядра с формированием колломорфных агрегатов (рис. 48). Также все конкреции имеют одинаковое взаимное расположение Mn и Fe – Mn располагается по периферии конкреций, а Fe рассеивается вокруг ядер микроконкреций и во внутренней части стенок конкреций.



- Кварцевые зерна
- Железистый цемент
- Цемент, преимущественно с Mn

Рисунок 48. Схема формирования железомарганцевых микроконкреций на дне Карского моря

Образование железомарганцевых микроконкреций происходит в результате перераспределения химических элементов, доставленных на поверхность дна с осадочным материалом. Поскольку исследованные нами конкреции залегают непосредственно на восстановленных осадках (наилка), то основные процессы диагенетического преобразования протекают именно на геохимическом барьере осадок-вода.

Последовательность формирования микроконкреций показана на рисунке 48. Обнаружение двух пространственно разобщенных минеральных ассоциаций (преимущественно марганцевых и железистых) указывает на резкую смену условий концентрирования рудных компонентов во времени. Формирование преимущественно железистых прослоев в составе конкреций свидетельствует о нарушении условий концентрирования рудных элементов. Такое разделение железа и марганца может быть связано с различием величин окислительно-восстановительного потенциала элементов. Более того, окисление и гидролиз железа значительно опережает аналогичный процесс для марганца (Чухров и др., 1989).

Можно предположить, что формирование марганцевых прослоев происходило в динамически спокойных придонных условиях, когда восстановленные осадки были покрыты тонким слоем наилка, выполняющего функции верхнего окисленного слоя. При усилении динамики вод наилок размывался, и на поверхности дна обнажались

восстановленные осадки. На геохимическом барьере осадок-вода в таком случае происходило окисление и переход в твердую фазу в форме окисных минералов только железа. Марганец из донных осадков возвращался в придонную воду и донными течениями удалялся из области рудоотложения. По-видимому, такие периодически повторяющиеся, изменения верхнего слоя осадков определяют формирование в изученных микроконкрециях марганцевых и железистых прослоев.

Заключение

В ходе проведенных исследований железомарганцевые макроконкреции Карского моря были описаны и разделены согласно их морфологии на две большие группы: макроконкреции и корки. Морфология конкреций и корок оказалась очень разнообразной.

По форме и размеру отобранные конкреции можно разделить на три вида, а именно сферическую уплощенную (дискообразную), вытянутую цилиндрическую и овальную с зональным строением. Последняя конкреция характеризуется концентрической зональностью с четко выраженным ядром и внешней частью. В качестве ядер, помимо обломков пород, наблюдаются обломки ранее образованных конкреций и комочки уплотненного осадка. Более того, удалось провести химический анализ отдельно ядра и отдельно внешней части.

Благодаря рентгенофазовому анализу удалось выявить наличие Mn минерала (предположительно, тодорокит), а также Fe составляющую, представленную преимущественно аморфным веществом.

В ходе исследований были получены данные о содержании главных петрогенных, малых и редкоземельных элементов. На основе изучения соотношения Fe и Mn данные конкреции были отнесены к железистому типу. Более того, были составлены карты распределения оксида Mn и Fe в отобранных ЖМК по отношению к береговой линии. Установлена закономерность, что содержание марганца коррелирует с близостью к линии берега, а Fe наоборот. Предположение о привносе Mn с суши было подкреплено данными о наличии большого количества марганца в торфяных болотах Западной Сибири, а следовательно, с большой концентрацией марганца в речном стоке Карского моря и его осаждением в береговых зонах.

На основании вышеизложенного (геологические условия, скорость роста и химические особенности) можно предположить, что железомарганцевые конкреции из Карского моря образовались в результате диагенетического процесса.

Микроконкреции были изучены под бинокулярным микроскопом и на растровом электронном микроскопе. В ходе этих исследований удалось установить их морфологию, а также вещественный состав. Железо и марганец формируют колломорфные агрегаты на поверхности силикатов. Также, было сделано заключение о неравномерном распределении марганца и железа в микроконкрециях. Mn преимущественно располагается по периферии внешней оболочки конкреции, а Fe более рассеянно распределено по внутренней части внешней оболочки. Такое явление может свидетельствовать о неравномерном осаждении

Fe и Mn. Была составлена схема формирования железомарганцевых микроконкреций Карского моря.

Список литературы

1. Аникеева Л. И., Андреев С. И., Алексеева О. А., Петрова А. П. АТЛАС морфологических типов железомарганцевых конкреций Тихого океана, 1985
2. Батулин Г. Н. Вариации состава железомарганцевых конкреций Карского моря // Океанология. 2011. Т. 51. №1. С. 153-161.
3. Батулин Г. Н. Геохимия железомарганцевых конкреций финского залива, Балтийское море // Литология и полезные ископаемые. 2009. Т. 44. №5. С. 451-467.
4. Батулин Г. Н. Распределение элементов в железомарганцевых конкрециях морей и озер. 2019. // Литология и полезные ископаемые, 2019, № 5, с. 404–417
5. Батулин Г. Н., Дубинчук В. Т., Овсянников А. А., Рашидов В. А. Железомарганцевые конкреции Восточно-Сибирского моря близ острова Беннета, // Океанология, 2017, том 57, № 5, с. 782–790
6. Батулин Г. Н., Дубинчук В.Т. О составе железомарганцевых конкреций Рижского залива (Балтийское море) // Океанология. 2009. Т. 49. №1. С. 121-130.
7. Богданов Ю.А., А.И. Горшков, Е.Г. Гурвич, О.Ю. Богданова, Г.И. Дубинина, Г.В. Иванов, А.Б. Исаева, К.Г. Муравьев, 1994. Железомарганцевые конкреции Карского моря // ОКЕАНОЛОГИЯ, 1994, том 34, № 5, с. 789-800
8. Батулин Г. Н., Рогинская Н. С., Раковский Э. Е., Кулигин В. М. О составе железомарганцевых и сульфидных конкреций в осадках Балтийского моря // Океанология. 1988. Т.28. №3. С. 478-481.
9. Веретенникова Е. Э., Курьина И. В., Дюкарев Е. А., Головацкая Е. А., Смирнов С. В.. Геохимические особенности торфяных залежей олиготрофных болот южно-таежной зоны Западной Сибири // ГЕОХИМИЯ, 2021, том 66 № 6
10. Виноградная Е. С., Егорова Е. С., Шевелева Т. В., Юлин А. В. Изменчивость положения границ старых льдов в весенний период и остаточных льдов в осенний период в Северном Ледовитом океане в текущем климатическом периоде // Российская Арктика. - 2020. - Т. 2 (9). - С. 41-55.
11. Гуревич В.И., Яковлев А.В., 1993. Железомарганцевые корки и конкреции Карского моря. Кобальтоносные железомарганцевые корки Тихого океана. // ВНИИОкеангеология 97–111.
12. Дараган-Суцова Л.А., Петров О.В., Дараган-Суцов Ю.И., Васильев М.А. Особенности геологического строения Северо-Карского шельфа по сейсмическим данным. // Региональная геология и металлогения, 2013. № 54. С. 5-16.

13. Долгунов К.А., Мартиросян В.Н., Васильева Е.А., Сапожников Б.Г. Структурно-тектонические особенности строения и перспективы нефтегазоносности северной части Баренцево-Карского региона // Геология нефти и газа. – 2011. - №6. – С. 70-83.
14. Дроздова А. Н., Шульга Н. А. Железомарганцевые конкреции Карского моря // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2018. №3. С. 115-120.
15. Конторович В.А., Конторович А.Э. Геологическое строение и перспективы нефтегазоносности шельфа Карского моря. // Доклады Академии Наук, 2019, том 489, №3, с.272-276
16. Малышев Н.А., Никишин В.А., Никишин А.М., Обметко В.В., Мартиросян В.Н., Клещина Л.Н., Рейдик Ю.В. Новая модель геологического строения и истории формирования Северо-Карского осадочного бассейна // ДАН, 2012в. Т. 445. №1. С. 791-795
17. Нестеров Е.С., 2020. Ветровое волнение в арктических морях // Гидрометеорологический научно-исследовательский центр
18. Новиков Г.В., 2019. Железомарганцевые отложения в океане: от наночастиц до макрообъектов // «ПРИРОДА» №11, 2019
19. Старцева К.Ф. Этапы формирования Восточно-Баренцевского и Северо-Карского бассейнов на основе сейсмостратиграфического анализа // Канд.дисс., Москва, МГУ, 2018
20. Супруненко О.И., Устрицкий В.И., Зуйков О.Н. Геолого-геофизическое районирование севера Баренцево-Карского шельфа по данным сейсморазведки // Геология нефти и газа. – 2009. - № 4. - С. 17-25.
21. Чухров Ф.В, Звягин Б.Б, Ермилова Л.П., Горшков А.И., 1976. Минералогические критерии происхождения морских железомарганцевых конкреций // Минерал 11, 24–32.
22. Чухров Ф.В., Горшков А.И., Дриц В.А., 1989. Гипергенные гидрооксиды марганца // Наука, Москва, стр.208.
23. Шигаева Т.Д., Поляк Ю.М., Кудрявцева В.А., 2020. Окислительно-восстановительный потенциал как показатель состояния объектов окружающей среды // Междисциплинарный научный и прикладной журнал «Биосфера» 2020, т. 12, № 3
24. Юдович Я.Э., 2012. Парадоксы геохимии марганца // Вестник, май, 2012, №5

25. Bau M., Schmidt K., Koschinsky A., Hein J., Kuhn T., Usui A. Discriminating between different genetic types of marine ferro-manganese crusts and nodules based on rare earth elements and yttrium // *Chemical geology*. 2014. V. 381. P. 1-9.
26. Hein J.R., Koschinsky A., Halbach P. et al. Iron and manganese oxide mineralization in the Pacific // *Manganese Mineralization: Geochemistry and Mineralogy of Terrestrial and Marine Deposits* / Eds K. Nickolson, J.R. Hein, B. Bühn, S. Dasgupta / *Geol. Soc. Spec. Publ. Lond.* 1997 V. 119 P. 123–138.
27. Josso P., Pelleter E., Pourret O., Fouquet Y., Etoubleau J., Cheron S., Bolliner C. A new discrimination scheme for oceanic ferromanganese deposits using high field strength and rare earth elements// *Ore Geology Reviews*. 2017. V. 87. P. 3-15.
28. Li Y.-H., Schoonmaker J. E. Chemical composition and mineralogy of marine sediments// *Treatise on Geochemistry*. V.7. 2003. P. 1-35.
29. Meylan M.A. Field description and classification manganese nodules // *Ferromanganese deposits the Ocean floor*. Hawaii Inst. Geophys.. Rep HIG-74-9. Honolulu, 1974. P. 158-168.
30. Moritani T., Maruyama S, Nohara M. et al. Description and classification on manganese nodules // *Geol. Surv. Japan*, p. 1977. N 8. 136-158.
31. Nordenskjöld, A.E., 1881. In: *The Voyage of the Vega Round Asia and Europe*. L.Macmillan, pp. 521.
32. Taylor S.R., McLennan S.M. 1985. *The continental crust: Its composition and evolution* // Blackwell Scientific Pub., Palo Alto, CA, p. 312.
33. Vereshchagin O. S., Perova E. N., Brusnitsyn A. I., Ershova V. B., Khudoley A. K., Shilovskikh V. V., Molchanova E. V. Ferro-manganese nodules from the Kara Sea: Mineralogy, geochemistry and genesis // *Ore Geology Reviews*. 2019. V. 106. P. 192-204
34. Zeng, Z., Ouyang, H., Yin, X., Chen, S., Wang, X., Wua, L., 2012. Formation of Fe–Si–Mn oxyhydroxides at the PACMANUS hydrothermal field, Eastern Manus Basin: mineralogical and geochemical evidence // *J. Asian Earth Sci.* 60, 130–146.
35. Stepniewska Zofia, Wolińska, Agnieszka 2010. Manganese release from peat soils // Institute of Agrophysics, Polish Academy of Sciences
36. <https://geographyofrussia.com/>
37. <https://sibir.arktiskfish.com/>