ГЕОХИМИЯ, 2015, № 1, с. 22–42

МИКРОРИТМИЧНОСТЬ В СОДЕРЖАНИЯХ Co, Mo, Ni, La В КОБАЛЬТ-МАРГАНЦЕВЫХ КОРКАХ МАГЕЛЛАНОВЫХ ПОДВОДНЫХ ГОР

© 2015 г. А. М. Асавин*, А. В. Дарин, М. Е. Мельников*****

**Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН*
119991 Москва, ул. Косыгина, 19
e-mail: aalex06@inbox.ru
***Институт геологии и минералогии СО РАН,*
630090 Новосибирск просп. акад. Коптюга, 3
e-mail: avd@uiggm.nsc.ru
****ГНЦ ФГУГП "Южморгеология",*
353461, Геленджик, ул. Крымская, 20
e-mail: melnikov@ymg.ru

Поступила в редакцию 03.06.2013 г.; после доработки 10.10.2013 г.
Принята к печати 15.10.2013 г.

С помощью микроанализа (micro-XRF-SR), выполненного на ускорительном комплексе ВЭПП-3 ИЯФ СО РАН удалось одновременно измерить вариации содержаний Fe, Mn и ряда микроэлементов (Co, Ni, Cu, Zn, As, Rb, Sr, Y, Zr, Pb, Th, U, Te, Ba, La, Ce, Nb, Mo) в микрослоях образцов кобальт-марганцевых корок, поднятых с поверхности трех разных гайотов Магеллановых гор. Обнаружена микропериодичность в изменении содержаний большинства микроэлементов. Для Co, Ni, Mo установлены также более крупные периоды формирования высоких и низких содержаний этих микроэлементов в корках.

На основе предыдущих работ по датированию железомарганцевых корок Магеллановых гор и современных оценок скорости роста корок, было определено геохронологическое положение максимумов на стратиграфической шкале и временное расстояние между экстремумами концентраций редких элементов. Показано сходство микропериодичности колебаний содержаний микроэлементов во всех исследованных образцах, несмотря на значительное различие в абсолютных концентрациях микроэлементов. Сходство колебаний содержаний микроэлементов доказывает, что эта периодичность может быть обусловлена глобальными вариациями климатических условий в океане.

Анализ корреляционных связей микроэлементов с главным компонентом корок – марганцем – выявил постоянство геохимических ассоциаций для всех возрастных этапов формирования корок. Это, вероятно, является доказательством гидрогенного происхождения железомарганцевых образований на поверхности подводных гор. Отдельные колебания, содержаний микроэлементов (выявленные в слое III) объясняются вкладом вулканогенных процессов на этом этапе развития.

Ключевые слова: *микроритмичность, железомарганцевые корки, подводные горы, редкие элементы, палеоокеанология.*

DOI: 10.7868/S0016752515010021

ВВЕДЕНИЕ, ПОСТАНОВКА ПРОБЛЕМЫ

Железомарганцевые руды, формирующие линейные залежи на поверхности подводных гор, представляют значительный интерес не только как перспективное сырье на черные и цветные металлы, но и как объект, в котором зашифрована длительная история формирования подводных гор, история развития океанической среды и история климата Земли.

Наиболее детальные исследования, посвященные кобальт-марганцевым коркам (КМК), проводились в Тихом океане. Подводное бурение последних лет позволило собрать большой материал по строению и стратиграфии КМК. Первые исследования основывались на изучении видовых комплексов нанопланктона, остатки которых присутствуют в слоях железомарганцевых корок. Эти результаты подтвердили возможность создания обобщенной стратиграфической шкалы, в кото-

рой каждый из выделенных слоев КМК характеризуется определенным временным интервалом формирования (Мельников 2005, Мельников и Пуляева 1994). Практически та же стратиграфическая последовательность принята и в обобощающей работе сотрудников ВНИИОкеангеология под руководством С.И. Андреева (Андреев и др., 2002). Отличие заключается в нумерации слоев в корке арабскими цифрами. В работах китайских исследователей (Jeong et al., 2000; Kim et al., 2005; Wang et al., 2008) (КМК подводных гор Маршалловых островов) выделены 4 слоя, которые легко сопоставляются со стратиграфической шкалой в (Андреев и др. 2002). В работе (Wu et al., 2007) по центральным районам Тихого океана (6 проявлений) также используется российская стратиграфическая шкала (Андреев и др. 2002) и помимо биостратиграфического и кобальтового метода для датировки применена изотопия Pb. Авторы (Wu et al., 2007) нашли хорошее соответствие границ между слоями и резкими колебаниями кривой изотопного отношения кислорода в бентосных фораминиферах, отражающих значительные изменения климата в прошлом. Одна из первых работ по сопоставлению корок разных районов Тихого океана (Wen et al., 1997) выполнена для районов Гавайских островов и Кирибати. Важно, что в этой работе установлены единые закономерности изменения химического состава корок в указанных удаленных друг от друга регионах Тихого океана. Измерения проводились по корке, непрерывно с шагом примерно 2 мм, и хотя общая стратификация слоев для этого района не разработана, выявленные резкие изменения состава хорошо совпали с данными работы (Андреев и др. 2002). Аналогичные работы, но с худшим разрешением (шаг около 4 мм) были представлены в статьях (Koschinsky et al., 1996, Ren et al., 2007).

Для железомарганцевых корок с гайотов, откуда взяты исследованные нами образцы, ранее проведены детальные микропалеонтологические исследования и выполнены датировки всех слоев корок (Мельников & Плетнев, 2013). Эти датировки подтверждаются недавними изотопными исследованиями осьмиевой системы в слоистых корках Маршалловых подводных гор (Ding et al., 2009). Таким образом, слои в наших образцах достаточно надежно привязаны к стратифической шкале корок Магеллановых гор Тихого океана.

Использование микрозондового анализа позволяет значительно увеличить количество точек опробования для каждого из разновозрастных слоев и, таким образом, улучшить детальность оценки колебаний содержаний микрокомпонентов во времени. Такие исследования для корок гайота Резолюшн и других гайотов центральной части Тихого океана выполнены в (Ren et al., 2007, Ding et al., 2009). Локальными методами масс-спектрометрии LA-ICP с помощью изотопии Be, Nd, Pb (Foster & Vance, 2006; Frank et al., 1999; Frank et al., 2006) оценивался возраст разных слоев корок. При этом на основании сходства вариаций содержаний элементов (Ni, Co, P, Ti, Mn, Fe) также установлены общие этапы в образцах, отобранных в разных участках океана. Эти слои сопоставлены авторами с определенными глобальными климатическими изменениями.

Одним из принципиальных выводов оказалось представление о достаточно хорошей сохранности первичных геохимических особенностей слоев корок. После формирования слоев процессы химического обмена между ними прекращаются, и последующие диагенетические явления не изменяют первоначального состава корок. Подтверждение этого вывода было получено при исследовании процессов сорбции-десорбции, проведенном Г.В. Новиковым (Новиков 2003). Даже процессы фосфатизации корок, широко развитые на определенном этапе их формирования, локализованы в определенных (по возрасту) слоях и не изменяют распределения редких элементов вкрест простирания слоев корок (Koschinsky et al., 1997; Pan et al., 2003). Все эти работы доказывают, что можно использовать состав последовательных слоев КМК в качестве геохимического репера для оценки вариаций климатических и иных условий, существовавших в океане.

Возможность определения состава слоев и микрослоев корок для оценки химического состава конкретного слоя, формирующегося в локальный период времени в прошлом, становится при этом крайне важной. Чем выше локальность анализа, тем большую разрешающую способность можно получить в оценке временных событий в прошлом. Поэтому задача разработки мультиэлементного метода локального анализа, в котором совместились бы возможности непрерывного анализа крупных стратиграфических последовательностей (макрообразцов) с высокой степенью локализации, представляется достаточно важной. Одним из возможных путей решения данной проблемы является метод сканирующего рентгенофлуоресцентного микроанализа на пучках синхротронного излучения.

АНАЛИТИЧЕСКИЙ МЕТОД, ПРОБОДГОТОВКА

В последние десятилетия применение синхротронного излучения (СИ) для аналитических исследований стало широкодоступно. Создано новое направление в рентгенофлуоресцентном анализе – микроанализ (micro-XRF-SR). В отличие от микрозондов с возбуждением электронным или протонным пучком, использование рентгеновского излучения не требует сверхвысоковакуумных систем, что существенно облегчает процесс

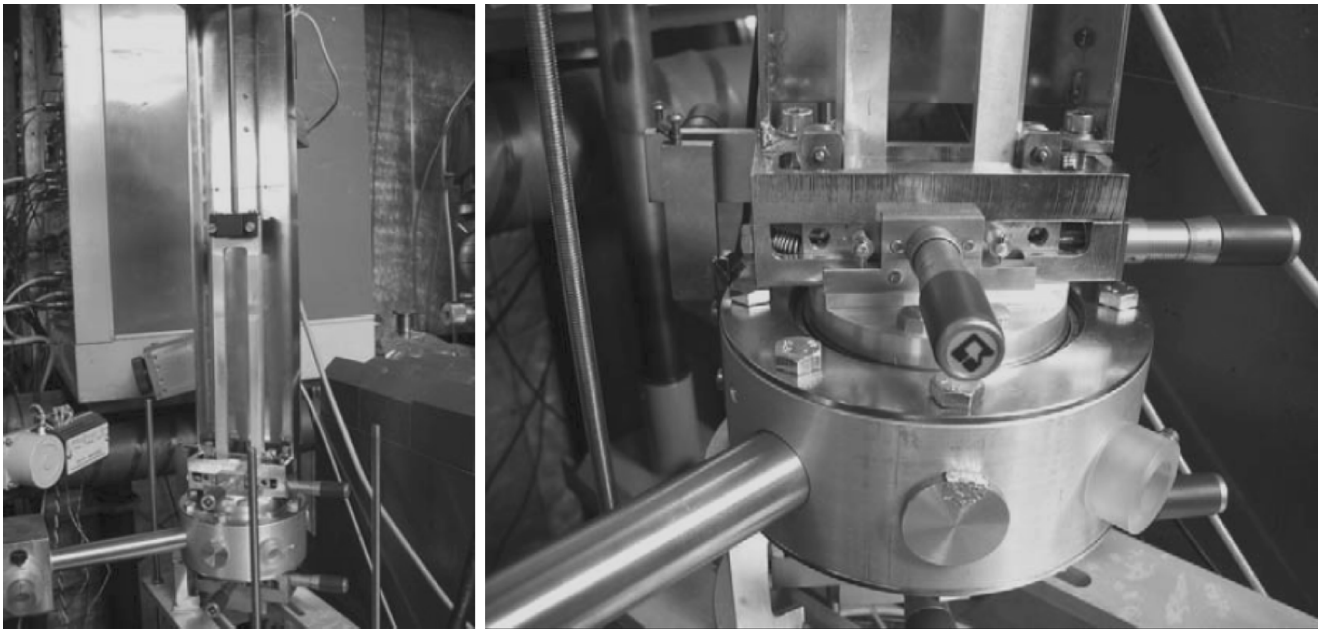


Рис. 1. Сканер, слева – общий вид, справа – камера для измерений с устройством для закрепления образцов, отверстиями для возбуждающего и регистрируемого излучений, микроскопа и настроечными винтами.

подготовки образца и проведения аналитических измерений. Микрокапиллярная и фокусирующая рентгеновская оптика позволяет получать пучки излучения размерами менее 10 мкм в фокусе с энергией возбуждения от 10 до 30 кэВ. Микроанализ возможен также в жесткой области спектра. Например, в работе (Janssens et al., 1999) на энергиях возбуждения 70–100 кэВ микрокапиллярной оптикой выводили на образец пучок размером 20 × 30 мкм^2, что позволяло определять редкоземельные элементы (TR) с пределами обнаружения ~0.2–0.3 г/т (ppm). На ускорительном комплексе ВЭПП-3 ИЯФ СО РАН (Новосибирск) первые эксперименты по сканирующему микроанализу были проведены в период 1989–1995 гг. (Baryshev et al., 1989; Daryin et al., 1991; Dolbnya et al., 1995) и продолжены в 2000-х гг. в серии работ по сканированию озерных донных отложений (Zolotarev et al., 2001; Goldberg et al., 2005; Daryin et al., 2005).

Сканирующее устройство (рис. 1) позволяет осуществлять протяжку длинных (до 30 см) образцов через пучок СИ с минимальным шагом 10 мкм. Можно выбирать ориентацию образца для реализации анализа в обычном режиме, а также в скользящем падении возбуждающего излучения (glancing incidence) и в скользящем выходе (glancing exit). Это позволяет получать дополнительные данные о глубинном распределении элементного состава. Система подвижки образца представляет собой устройство (рис. 1), позволяющее перемещать образец относительно пучка СИ по одной угловой (в плоскости пучка) и трем линейным координатам. Перемещение перпендикулярно медианной плоскости падающего пучка СИ (ось Z) автоматизировано, перемещение по другим координатам (X, Y) и углу (φ) носит характер дополнительных настроек и осуществляется при помощи ручных микровинтов.

Для регистрации флуоресценцентного излучения используется детектор PentaFET (Oxford Instruments) с энергетическим разрешением ~135 эВ (по линии 5.9 кэВ) при загрузках до 100 кГц. Управление станцией осуществляется при помощи ПЭВМ с использованием специального программного обеспечения.

Пробоподготовка образцов для микроанализа – одна из важных методических задач. Нами разработана методика изготовление твердых препаратов из образцов ЖМК. Для приготовления полированных плоскопараллельных пластин (слэбов) образцы были пропитаны раствором эпоксидной смолы в ацетоне (1 : 30) и высушены в вакуумной камере. Перед распиливанием образец укреплялся керамической плиткой, приклеенной вдоль исследуемой плоскости. Затем выпиливалась пластина заданного размера; изучаемая поверхность вручную последовательно шлифовалась и полировалась алмазными пастами №№ 100, 50, 10 и 3 на стекле. Толщина слэбов составляла 5 мм, ширина – 15 мм, длина определялась профилем, пересекающим исследуемую поверхность от подложки до верхнего слоя ЖМК. Полученные препараты пригодны для длительного хранения, изготовления шлифов для изучения в оптическом микроскопе,

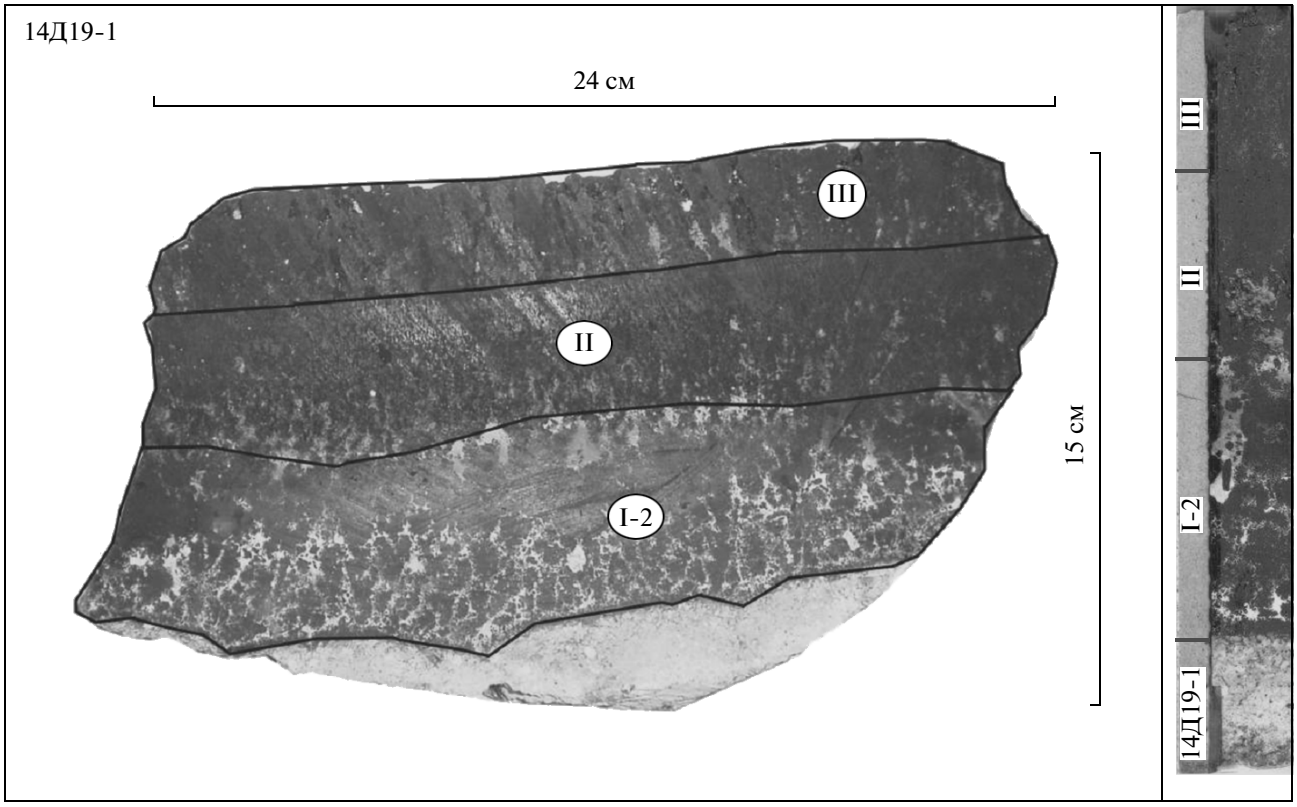


Рис. 2. Разрез образца 14D и фотография подготовленного для анализа слэба с разметкой слоев.

а также для рентгеновских и других современных методов микроанализа (рис. 2).

Сканирование поверхности слэбов осуществлялось в ЦКП "Сибирский центр синхротронного излучения" (ИЯФ СО РАН) на станции "Элементный анализ". Использовалось монохроматизированное СИ с энергией 20, 30 и 42 кэВ из накопительного кольца ВЭПП-3. Вертикальные размеры пучка возбуждающего излучения определялись выходным коллиматором и задавались соответственно равными шагу сканирования.

На энергии 20 кэВ проводилось определение следующих элементов: K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br, Rb, Sr, Y, Zr – по K-сериям, и Pb, Th, U – по L-сериям. Время измерения в точке составляло 5 с.

На энергии 30 кэВ проводилось определение Nb, Mo, Ag, Cd, In Sn – по K-сериям. Время измерения в точке составляло 15 с.

На энергии 42 кэВ проводилось определение Sb, Te, I, Cs, Ba, La, Ce – по K-сериям. Время измерения в точке составляло 25 с.

Спектр в 2048 каналов, содержащий информацию о всех анализируемых элементах, записывался в каждой точке для последующей обработки.

Обработка спектров проводилась при помощи стандартной программы обработки рентгеновских спектров "AXIL". Результатом обработки являются набор элементов и площади пиков характеристического излучения всех идентифицируемых элементов.

Полученные в результате обработки спектров площади пиков определяют содержание данного элемента и могут служить основой для построения профиля вариаций содержания указанного элемента.

Для удобства работы и возможности визуального сравнения распределений разных элементов на одном графике проводилась нормировка интенсивности пиков от 0 до 1 по следующей формуле:

$$V_i = (I_i - I_{min})/(I_{max} - I_{min}), \quad (1)$$

где V_i – нормированная величина интенсивности в относительных величинах, I_i, I_{max}, I_{min} – соответственно площади пика данного элемента в i-той точке, максимальная и минимальная. Расчет концентраций проводился методом внешнего стандарта. Для этого каждая серия измерений начинается и заканчивается измерениями стандартного образца состава (СОС). При последующей обработке спектров СОС производится расчет нормировочных коэффициентов для аттестованных стандартов.

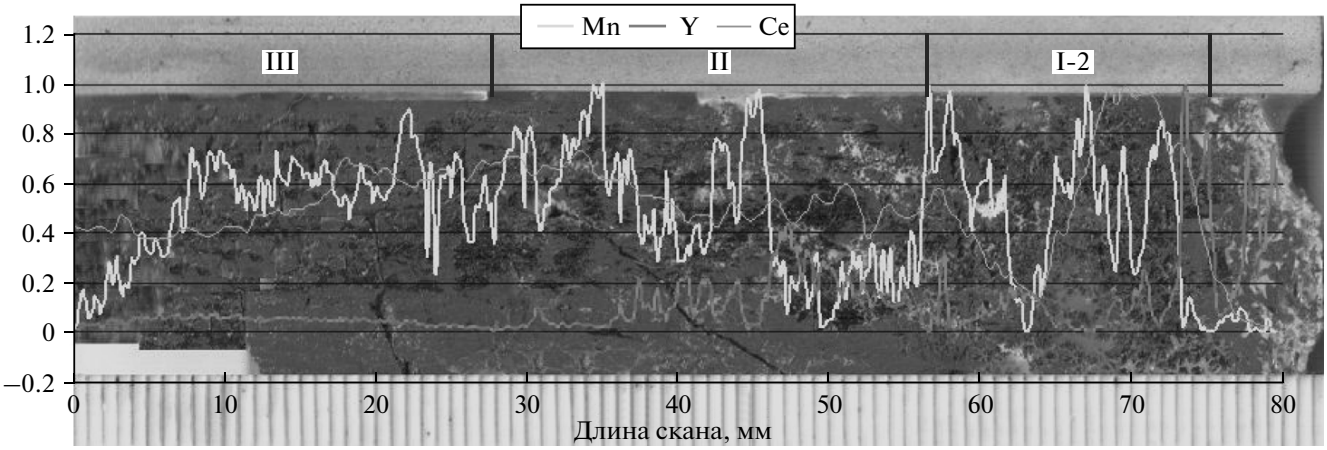


Рис. 3. Вариации нормированных содержаний Mn, Y, Ce вдоль профиля сканирования исследуемого образца 39D.

Нормировочный коэффициент для i-того элемента в СОС определяется по формуле:

$$Kn, i = Cs, i/(Sp, i/Sc),$$

где Cs, i – аттестованное содержание i-того элемента в данном СОС; Sp, i – площадь пика i-того элемента; Sc – площадь пика рассеянного излучения.

Расчет содержаний i-того элемента в пробе производится методом внешнего стандарта с использованием государственных СОС, аттестованных на содержание данного элемента, по следующей формуле:

$$C_{x,i} = (K_{x,i}/K_{x,s})C_{x,s},$$

где $C_{x,I}$ – расчетное содержание в образце i-того элемента; $C_{x,s}$ – аттестованное содержание в СОС i-того элемента; $K_{x,i}$ – аналитический сигнал в образце i-того элемента; $K_{x,s}$ – аналитический сигнал в СОС i-того элемента.

Учитывая, что СОС и анализируемые пробы имеют различия как по составу, так и по способу пробоподготовки, была введена система корректировки нормировочных коэффициентов для конкретных слэбов с учетом представленных данных по ранее проведенным определениям средних содержаний ряда элементов в данных образцах. В качестве реперных элементов были выбраны Ti, Mn, Fe, Ni, Mo, Sr, Ba, Pb. Это позволило проводить коррекцию результатов для всех определяемых элементов от K (19) до U (92).

Полученная информация выводилась в виде электронных таблиц, содержащих следующие данные:

• координатная привязка (дистанция вдоль зоны сканирования слэба);

• набор анализируемых элементов (от K до U);

• данные о содержаниях элементов вдоль профиля сканирования в г/т (10^{-4} мас. %);

• данные о средних содержаниях элементов в г/т (усреднение по всему профилю);

• данные о вариациях содержаний элементов вдоль профиля сканирования в относительных единицах (нормировка от 0 до 1).

Имеется возможность получения визуальной информации о распределении элементов вдоль профиля сканирования с привязкой к фотографическим изображениям анализируемых образцов (рис. 3).

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Отобранные образцы представляют собой типичные для гайотов Магеллановых гор богатые кобальтом слоистые железомарганцевые корки. Места их драгировок показаны на рис. 4, а краткое описание дано в табл. 1. Образцы имеют различный субстрат в основании корок (туф – 39D, известняк – 14D и базальт – 12D) и подняты на гайотах, далеко расположенных друг от друга. Общая мощность корок и слоев в образцах различная (см. табл. 1), присутствуют следы перерывов в осадконакоплении и размывы, участки вторичной фосфатизации. В туфе и базальте описаны участки, обогащенные оксидами марганца и железа. Базальт характеризуется миндалекаменной текстурой.

Образец 39D отобран при драгировании средней части гребня южного отрога гайота Бутакова с глубины 2868 м (поднято 194.4 кг корок на туфах). Средневзвешенная мощность корок 11.8 см. Разрез корок – 4-х слойный. В основании корки –интенсивно-черный слой рудного вещества, тонко-слоистой и массивной структуры (слой I-1). Мощность слоя на разных участках от 1 до 3 см, в среднем – 1.8 см. Выше с четким резким контактом по смене текстуры – плотный слой пятнистого облика (слой I-2). В нем выделяются две зоны столбчатого строения, разделенные

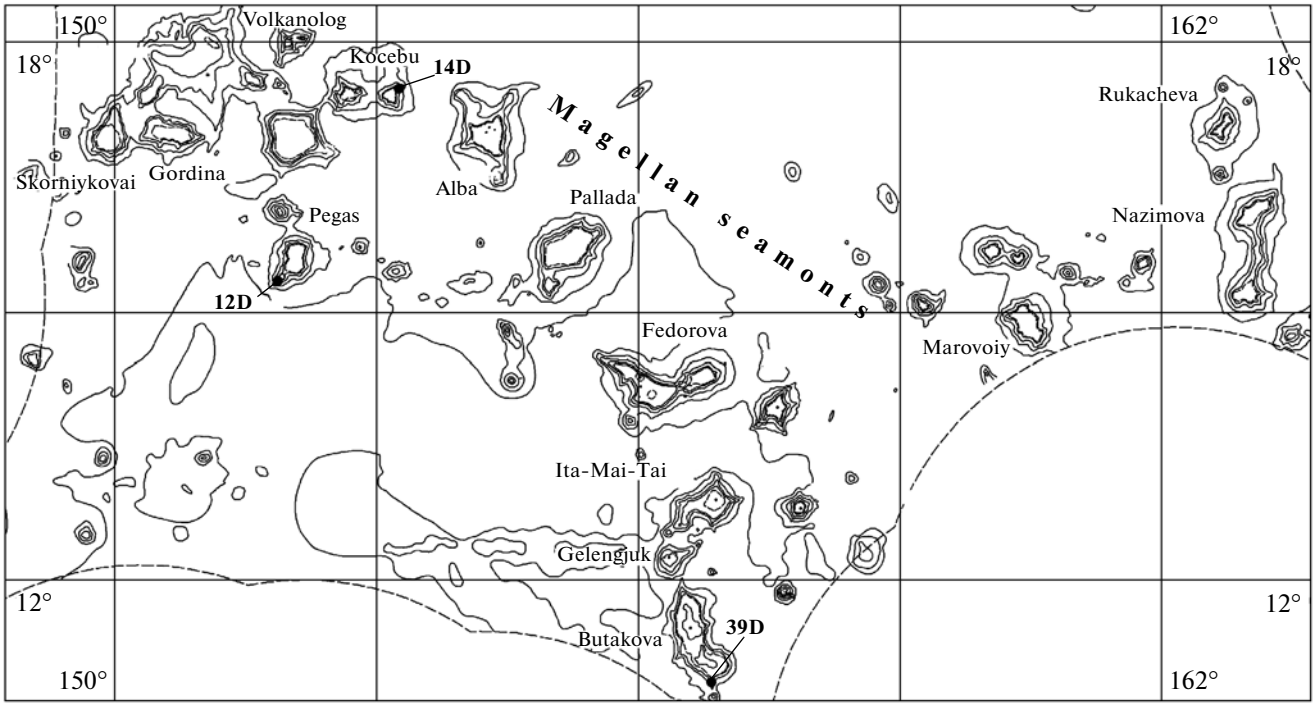


Рис. 4. Места драгировок исследованных образцов (черные точки и номера).

массивным участком. Расположение столбцов радиальное с изменением положения согласно изгибу поверхности. Мощность слоя от 3.5 до 4 см. Выше с четким контактом залегает рыхлый пористый слой радиально-столбчатого строения (слой II). В нижней части слоя выделяется массивная зона со слабо намечающейся слоистостью. В основной части структура гиганто-столбчатая. Выше с четким контактом залегает рыхлый пористый слой радиально-столбчатого строения (слой II). Завершает разрез внешний слой (слой III).

Образец 12D поднят в верхней части юго-западного склона гайота Пегас с глубины 1755 м (поднято 46 кг корок на туфах). Средневзвешенная мощность корок 8.2 см. Разрез рудной части образца трехслойный. Нарастание рудного вещества неравномерно – в нижней части разрез представлен одним слоем, мощностью до 2 см (слой I). Выше с четким визуальным контактом залегает рыхлый пористый слой радиально-столбчатого строения (слой II). По всей мощности слой имеет гиганто-столбчатую структуру. Расположение столбцов субпараллельное или радиальное. Мощность слоя до 3 см. Местами слой выклинивается. Завершает разрез образца 12D внешний слой (слой III), развитый по всей корке. Его мощность изменяется от 1.5 см в верхней до 0.4 см в нижней части.

Образец 14D поднят в верхней части северо-восточного склона постройки гайота Коцебу (MA14) с глубины 1746 м (поднято 78.0 кг корок на известняках и брекчиях). Разрез верхней части – 3-х слойный. В основании образца слой с включениями белого и бежевого цветов, столбчатой и пятнисто-столбчатой текстуры (слой I-2), структура гиганто-столбчатая. Пятна руды 0.5–1.0 см формируют столбцы длиной до 2–3 см. Признаки генерационной слоистости через 0.5–1.0 см. Мощность слоя выдержана и составляет 4–5 см. Выше с четким плотностным контактом залегает рыхлый пористый слой радиально-столбчатого строения (слой II). В основной части структура гиганто-столбчатая. Расположение столбцов субпараллельное или радиальное. Мощность слоя до 4 см. Завершает разрез внешний слой (слой III). Его мощность составляет 2.5 см. Контакт с подстилающими слоями отчетливый.

ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Проанализировано 3 образца кобальт-марганцовых корок (КМК), в которых представлен почти полный стратиграфический разрез железо-марганцевого оруденения Тихого океана (от слоя I-1 до слоя III). Так как получен достаточно большой объем аналитических данных (несколько сот анализов для каждого образца, несколько тысяч элементоопределений), то в табл. 2 приводятся только усредненные данные по содержаниям микроэлементов в слоях образцов.

Выявлены сильные колебания содержаний редких элементов в слоях корок. Эти колебания можно

Таблица 1. Основные компоненты (мас. %) в корках и мощности слоев. Образцы были драгированы цилиндрическими и коробчатыми скальными драгами

Образец	Слой	Мощность слоя (мм)	MnO	FeO	n*	Гайот (координаты, глубина) Рейс.
39D	I-1	16.4	21.52	16.31	102	Бутакова
	I-2	28.8	21.00	14.28	176	(156°51′6.32″ E 10°52′19.55″ N 2868 м)
	II	24.8	35.19	25.59	154	НИС “Геленджик” рейс № 6-03
	III	16	31.46	20.88	100	
	туф	9.8	0.67	1.89	59	
	Итого	86				
12D	I-1	12.0	34.50	11.06	63	Пегас
	I-2	9.2	32.43	14.92	49	(151°51′58.63″ E 15°21′7.06″ N 1755 м)
	II	19.2	26.31	20.05	100	НИС “Геленджик” рейс № 6-04
	III	20.4	37.63	20.74	106	
	базальт	9.2	0.61	6.11	47	
	Итого	60.8				
14D	I-2	55.2	19.76	6.47	279	Коцебу
	II	32.4	30.67	16.82	166	(153°11′47.36″ E 17°29′16.77″ N 1746 м)
	III	25.6	15.64	17.62	136	НИС “Геленджик” рейс № 6-04
	известняк	25.0	0.13	0.15	126	
	Итого	113.2				

* n – число измерений.

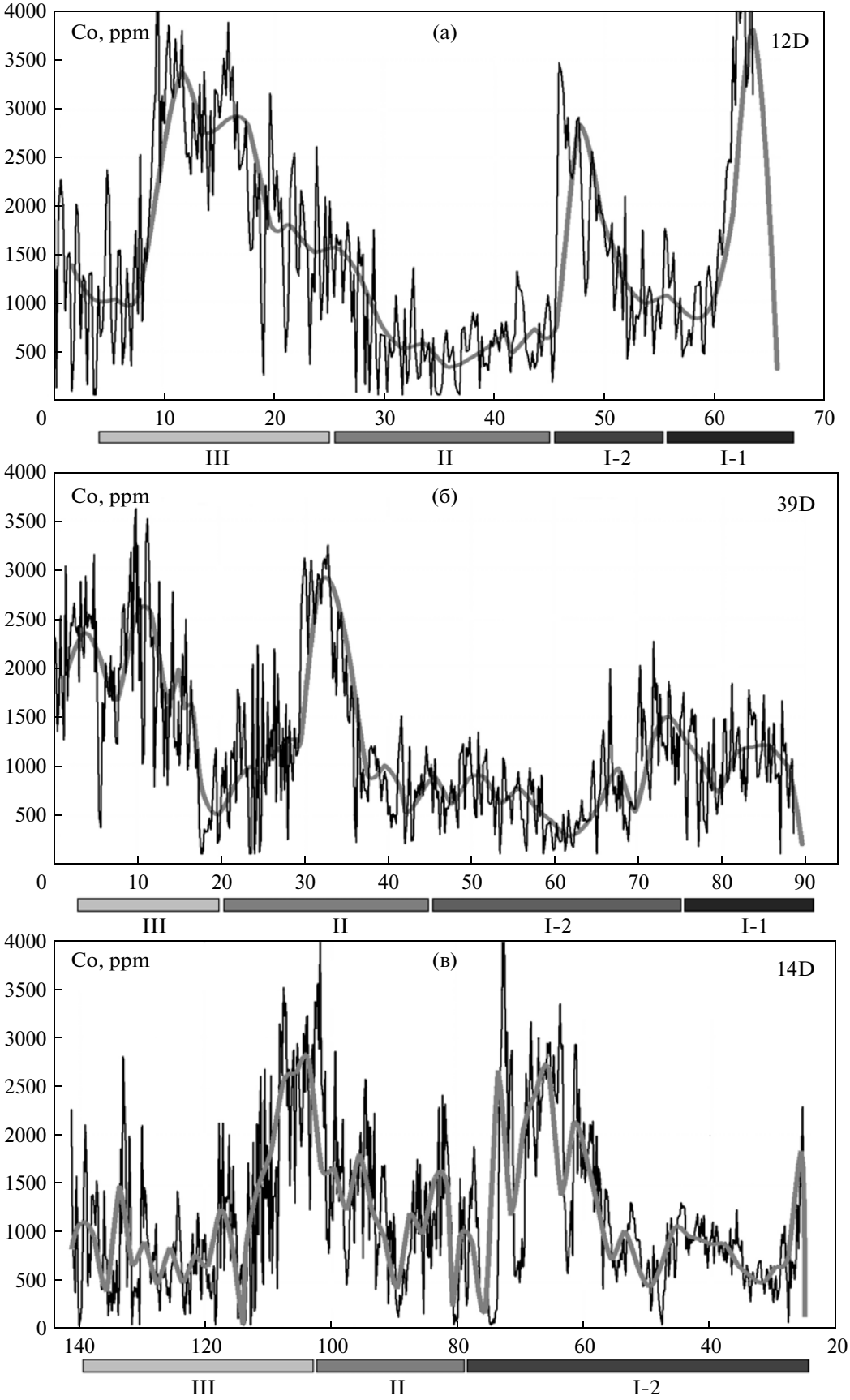
разделить на крупные (генерализованные), отражающие редкометальные характеристики разновозрастных слоев в широком интервале мощности, и локальные, т.е. резкие колебания в пределах микрослоев одного возраста. Генерализированные можно аппроксимировать плавной кривой (с использованием выборки в 5–10 соседних точек). Микропериодичность проявляется в интервале 1–2 точек анализа. То-есть, генерализированная кривая изменения концентрации образует сложную периодичность (по 1–3 максимума и минимума различной величины на слой), а реальные содержания на ее фоне формируют десятки колебаний гармоник второго порядка.

На рис. 5 в качестве примера такого распределения представлена кривая только для кобальта как наиболее интересного микроэлемента корок. Генерализированная кривая концентраций кобальта, рассчитанная методом “скользящего окна” для 10 точек в окне, дана серой толстой линией, тонкой серой линией показаны полученные концентрации. В связи с ограниченным объемом статьи мы не можем здесь привести рисунки для остальных элементов, но принципиальный вид распределения для них такой же – 2–3 крупных максимума и минимума для каждого из слоев и микропериодичность второго порядка.

Второй характерной чертой для большинства микроэлементов (которая хорошо видна на рис. 5) является несогласованность между экстремумами генерализированной периодичности для разных образцов. Крупный двухзубый максимум в слоях III-II обр. 12D соответствует минимумам в остальных образцах, характерный трехзубый максимум в обр. 14D слоях I-2 соответствует минимуму обр. 39D. Кривые для остальных микроэлементов выглядят также.

Размер интервала, в котором концентрация будет постоянной (с учетом относительной дисперсии, обусловленной воспроизводимостью анализа), по-видимому, будет соответствовать толщине микрослоя, в котором условия образования корки не менялись. Предельную толщину микрослоя с постоянным содержанием микроэлемента оценить достаточно сложно. В уже упоминавшихся работах по исследованию корок с помощью микро-

Рис. 5. Вариации содержаний кобальта в образцах (точки измерения расположены по оси абсцисс с шагом 0.2 мм). Широкая линия под графиками (разные градации серого) показывает границы мегаслоев в образцах. Номера на графиках соответствуют номерам образцов. Широкая серая линия отвечает генерализированной (в окне 5 точек) линии изменения концентраций. Тонкие линии прямые измерения содержаний кобальта с шагом 0.2 мм.


Co, ppm
(а)
12D
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
0
10
20
30
40
50
60
70
III
II
I-2
I-1
Co, ppm
(б)
39D
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
III
II
I-2
I-1
Co, ppm
(в)
14D
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
0
140
120
100
80
60
40
20
III
II
I-2

зонда показано, что значительные колебания существуют уже на уровне 100–200 микрон и меньше. Анализ и оценку уровня генерализации содержаний можно оценить, сопоставив величину дисперсии в выборке из соседних точек опробования, если использовать метод “скользящего окна” (табл. 3). Из табл. 3 видно, что наибольшая дисперсия в распределении характерна для основных рудных элементов Fe, Mn, Ni, Co, Zn. Меньшие колебания существуют для микроэлементов – La, Ce, Ba. То есть, микропериодиочность проявлена неодинаково в слоях разного возраста; наиболее отчетливо она отражена в колебаниях содержаний макроэлементов и рудных компонентов. При увеличении окна выборки (количества точек, взятых для расчета дисперсии) дисперсия возрастает незначительно. При уменьшении количества точек в “окне” дисперсия также меняется незначительно. Это означает, что мы, скорее всего, не вышли на достаточно высокий уровень локальности анализа, который мог бы обеспечить данные только по одному микрослою. Таким образом, наблюдаемая нами микропериодичность тоже относительно генерализирована.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Основной интерес представлял собой анализ сходства и различия в спектрах содержаний редких элементов из одновозрастных слоев разных образцов. Как видно из генерализированных кривых, представленных на рис. 5, кривые распределения в разновозрастных слоях отличаются очень сильно; на первый взгляд никакого сходства между образцами нет. Однако для окончательного ответа на этот вопрос надо учитывать, что для правильного сопоставления слоев следует иметь единую (временну́ю) точку отсчета, которую можно принять за одновременный для всех образцов ноль. Такой точкой, например, для третьего слоя можно было бы рассматривать современную поверхность корок. Допущение, которое мы при этом делаем, это представление об отсутствии для данной корки этапа растворения на современной стадии литогенеза, когда часть внешних слоев могла бы быть растворена и уничтожена. Использовать для последующих слоев контактовую зону с вышележащими слоями в качестве нулевой точки отсчета еще сложнее, поскольку именно перерывы в осадконакоплении и размыв корок и определили выделение собственно этих слоев как самостоятельных стратиграфических единиц.

Вторым важным вопросом является предположение о равномерной скорости роста корок. Хотя это допущение активно используется в литературе, все исследователи понимают, что это не так. Об этом, в частности, убедительно свидетельствует разная толщина корок одного возраста, сформированных на разных гайотах. То есть, интуитивно понятно, что в благоприятных условиях корки растут быстро, достигая значительной мощности, а в неблагоприятных скорости могут быть существенно снижены вплоть до длительных перерывов в осадконакоплении. При сопоставлении кривых распределения микроэлементов это создает добавочные сложности, поскольку за один и тот же период времени может быть сформирован слой толщиной, например, 0.2 мм (1 точка) и 4 мм (20 точек). Для сопоставления этих слоев будет необходимо каким-то образом растянуть 0.2-миллиметровый слой или сжать 4-х миллиметровый слой. Кроме того, не надо игнорировать чисто геометрические возможности изменения мощности слоев. Поскольку отобранные корки взяты не из ориентированных образцов, а с поверхности валунов, направление выбранных разрезов может не совпадать с нормалью к направлению роста корки, и тогда мы, соответственно, можем за счет этого получить препараты с большей мощностью, чем если бы они были разрезаны строго перпендикулярно.

Учитывая данные предположения, мы попытались для элементов с наиболее высокой дисперсией распределения и наиболее интересных геохимически (Mn, Co, Ni, Mo, La, Ce) сопоставить микропериодичность методом маркирующих экстремумов. Конечно, данное исследование предварительно, но даже первый опыт таких сопоставлений нам представляется достаточно интересным и нужным для последующих работ. Его проводили по одновозрастным слоям. Построенные графики сопоставляли по кобальту (как наиболее изменчивому элементу); при этом подбиралось масштабирование графика по длине и сдвиг по оси Y для наилучшего совпадения максимальных положительных и отрицательных экстремумов. Затем вводилась коррекция по положению менее выраженных пиков, полученное положение фиксировалось и строились графики уже для других элементов. При выявлении незначительных отличий картины распределения очередного редкого элемента от кобальта проводилась корректировка для графиков по кобальту, и затем процесс повторялся еще раз. Для образца 14D вертикальная ось на всех графиках реверсивная, поскольку измерения были (в отличие от остальных образцов) выполнены в направлении от субстрата к краю, тогда как в остальных образцах от края к субстрату. Двусторонними стрелками, пересекающими графики, для удобства ориентировки соединены экстремумы, которые мы считаем одновозрастными. Чем ближе к горизонтали положение этих стрелок, тем лучше выявленное совпадение. Отклонение от горизонтали отражает изменение скорости отложения корки, в результате чего характерные пики сближаются (низкая скорость роста) или растягиваются (высокая скорость роста).

Таблица 2. Послойные, усредненные содержания редких элементов в образцах (ppm)

Элемент	Обр. 39D					Обр. 14D				Обр. 12D				
	слой													
	I-1	I-2	II	III	туф	I-2	II	III	известняк	I-1	I-2	II	III	базальт
	n[1] = 102	n = 176	n = 154	n = 100	n = 59	n = 279	n = 166	n = 136	n = 126	n = 63	n = 49	n = 100	n = 106	n = 47
Ba	1158	873	1183	927	74	797	998	810	48	1250	1203	958	925	517
Tl	41	34	61	55	6	38	36	26	5	72	65	43	63	6
Te	24	23	18	21	8	45	46	24	12	41	32	23	20	4
La	127	249	158	171	191	179	139	135	130	316	153	191	183	161
Ce	833	679	597	625	32	567	663	366	27	993	730	482	508	151
Y	26	216	42	78	93	144	40	52	111	315	51	58	65	118
Mo	127	89	148	106	5	72	102	55	3	140	104	80	121	3
Co	1103	692	1264	1662	148	1134	1533	830	55	1549	1491	859	2037	378
Ni	918	1077	1666	1453	118	1925	1556	767	64	2777	2200	1127	1863	88
Cu	747	712	911	704	99	478	400	265	25	498	464	308	314	34
Zn	238	186	286	228	48	228	198	142	15	331	239	186	224	65
V	1581	1187	2747	1886	198	959	1816	884	151	1954	1943	1677	2299	256
Cr	470	461	758	644	113	385	552	291	100	789	673	535	606	214
Th	19	10	10	11	6	7	10	9	5	13	9	11	13	5
U	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Zr	272	225	247	224	70	129	192	179	24	177	188	207	200	117
Nb	15	9	11	13	5	9	15	12	2	15	12	13	13	14
Ga	11	11	11	11	12	7	6	6	5	6	6	5	6	10
Ge	6	6	6	6	6	4	3	3	3	6	5	4	5	3
As	71	76	102	89	12	56	88	61	7	100	80	83	110	16
Se	2	2	2	2	2	3	2	2	2	2	2	2	2	2
Br	10	11	12	11	3	10	12	14	3	14	13	12	19	2
Rb	4	6	3	4	16	6	5	16	3	4	8	8	4	22
Sr	820	738	625	658	444	659	577	436	377	801	514	528	641	444

[1] n – Число измерений.

Таблица 3. Усредненные значения дисперсии (отн. %) распределения редких элементов в корках послойно с различным шагом усредения выборки

Элемент	14D				12D					39D				
	общий	I-2	II	III	общий	I-1	I-2	II	III	общий	I-1	I-2	II	III
шаг 10 точек в окне														
Zr	10.1	10.1	9.5	11.0	11.9	10.7	20.9	11.1	8.6	11.5	4.8	10.8	15.9	11.6
Mo	26.0	33.0	14.4	26.4	18.8	13.0	29.2	23.7	12.1	17.6	8.9	24.9	18.4	15.1
Co	42.2	36.7	39.9	56.4	42.3	36.6	34.8	52.6	39.8	37.7	34.7	40.8	44.3	28.7
Ni	35.3	39.8	30.4	32.3	30.5	29.9	38.0	31.4	25.9	28.5	17.1	33.3	33.4	24.1
Cu	28.1	32.8	22.3	25.7	23.5	23.5	34.8	17.9	23.0	20.2	13.6	21.7	24.6	18.3
Zn	27.2	32.1	24.6	20.5	22.7	22.4	30.6	21.0	20.3	23.7	19.1	23.8	29.0	21.5
Ba	6.9	9.9	4.1	4.4	4.4	5.7	4.1	4.0	4.2	9.5	19.1	9.7	4.6	8.2
La	11.0	14.2	7.6	8.7	9.5	17.5	9.8	6.9	6.8	11.4	10.2	15.4	8.5	9.3
Ce	8.9	11.5	5.2	8.1	6.1	6.7	8.6	5.7	4.9	11.0	20.1	10.4	6.6	9.5
Te	15.9	15.4	12.7	20.8	17.2	18.4	19.8	17.1	15.2	16.5	20.0	14.3	16.4	16.3
Mn	31.7	37.3	22.6	31.6	22.2	18.8	36.1	27.0	12.1	22.3	11.9	29.3	25.0	18.8
Fe	28.9	29.9	31.8	23.2	26.5	26.7	33.0	22.7	26.6	21.2	16.1	22.5	25.4	17.0
шаг 20 точек в окне														
Zr	11.7	12.5	10.1	12.2	13.3	11.9	22.3	13.4	9.8	13.4	5.5	13.4	19.2	12.8
Mo	32.2	40.9	16.9	33.2	23.5	18.9	34.8	28.9	15.3	20.9	9.7	33.6	20.6	16.2
Co	51.6	45.2	50.6	64.5	44.4	38.1	47.0	50.7	41.1	38.6	34.0	44.9	43.7	28.6
Ni	40.1	45.5	31.8	39.1	35.4	32.1	52.0	36.3	28.3	29.6	16.3	37.9	34.8	25.1
Cu	33.3	40.1	25.1	29.8	25.1	25.0	41.0	18.9	23.3	22.1	14.1	24.5	27.5	19.5
Zn	30.9	38.6	27.0	20.9	25.2	24.1	37.1	22.8	22.5	25.4	19.7	25.7	31.6	22.0
Ba	8.4	12.4	4.4	5.3	6.3	7.1	5.9	5.9	6.4	12.2	25.2	11.1	6.3	9.8
La	14.5	19.8	8.3	11.5	12.2	24.6	13.3	7.9	7.7	14.8	10.7	24.0	12.4	10.8
Ce	10.8	14.1	6.3	9.8	9.1	10.2	11.3	8.5	7.9	14.5	26.5	11.7	10.7	12.2
Te	17.5	16.5	14.8	22.4	19.5	21.9	24.1	19.0	16.1	18.8	24.2	16.4	19.0	16.6
Mn	36.3	43.2	23.1	38.2	25.7	21.9	44.0	31.2	13.7	24.9	12.3	36.7	26.3	20.4
Fe	32.9	36.6	32.4	26.6	26.6	27.3	35.1	21.6	27.0	23.1	17.0	25.7	28.6	18.2

СЛОЙ III

Положение поверхности корки для обр. 12D и 39D фиксируется нулем на оси Y, а для обр. 14D значением 145. На рис. 6 графики для обр. 14D и 12D близки по вертикали, обр. 39D растянут примерно на 20% по сравнению с другими образцами. Для совмещения основных максимумов кривой распределения кобальта обр. 14D с максимумами обр. 12D колонка обр. 12D несколько сдвинута вниз, для сопоставления обр. 39D и 14D такого сдвига практически не потребовалось.

Для Mn, Co, Ni характерно большое (15–20) количество как положительных, так и отрицательных экстремумов с большой амплитудой в образцах 12D и 14D, и для обр. 39D концентрационная кривая имеет более плавный вид. Для этих же элементов характерна и большая амплитуда колебаний. Следует подчеркнуть, что абсолютные концентрации максимальны для обр. 12D и минимальны для обр. 14D. С учетом этого амплитуда колебаний микроритмичности обр. 12D выглядит еще более внушительной. Поэтому на графиках для Mn хорошо видно, что даже при минимальной генерализации (по 5 точкам) кривая становится очень плавной. Экстремумы слабо выраженны и не совмещаются друг с другом. Для максимумов Co, Mo, Mn очень характерна ситуация, когда на графиках существуют соседние двойные пики. Из-за этого сложно выбрать – к какому именно из соседних пиков надо привязываться.

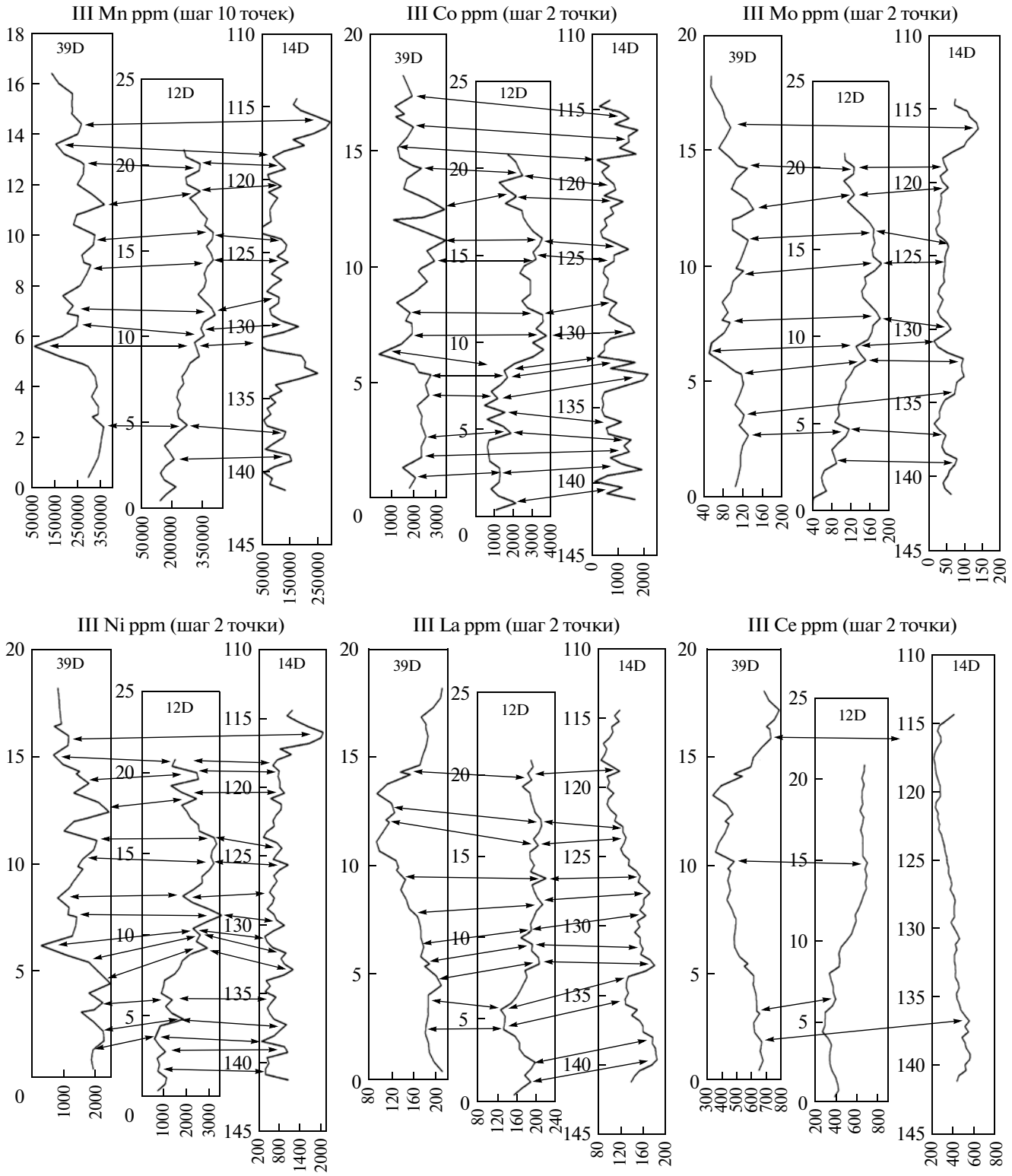


Рис. 6. Сопоставление микроритмики в слое III. Стрелками соединены одновременные экстремумы микроритмики.

В целом мы считаем, что совместить экстремумы микроритмичности в образцах удалось. Существенное несовпадение пиков наблюдается всего в нескольких местах: для обр. 14D отмечен большой пик для Mn, отсутствующий в других образцах; крупный минимум Co в обр. 39D сдвинут ниже минимумов в обр. 12D, 14D. Очень хорошо совмещаются графики для Mo. Микроритмич-

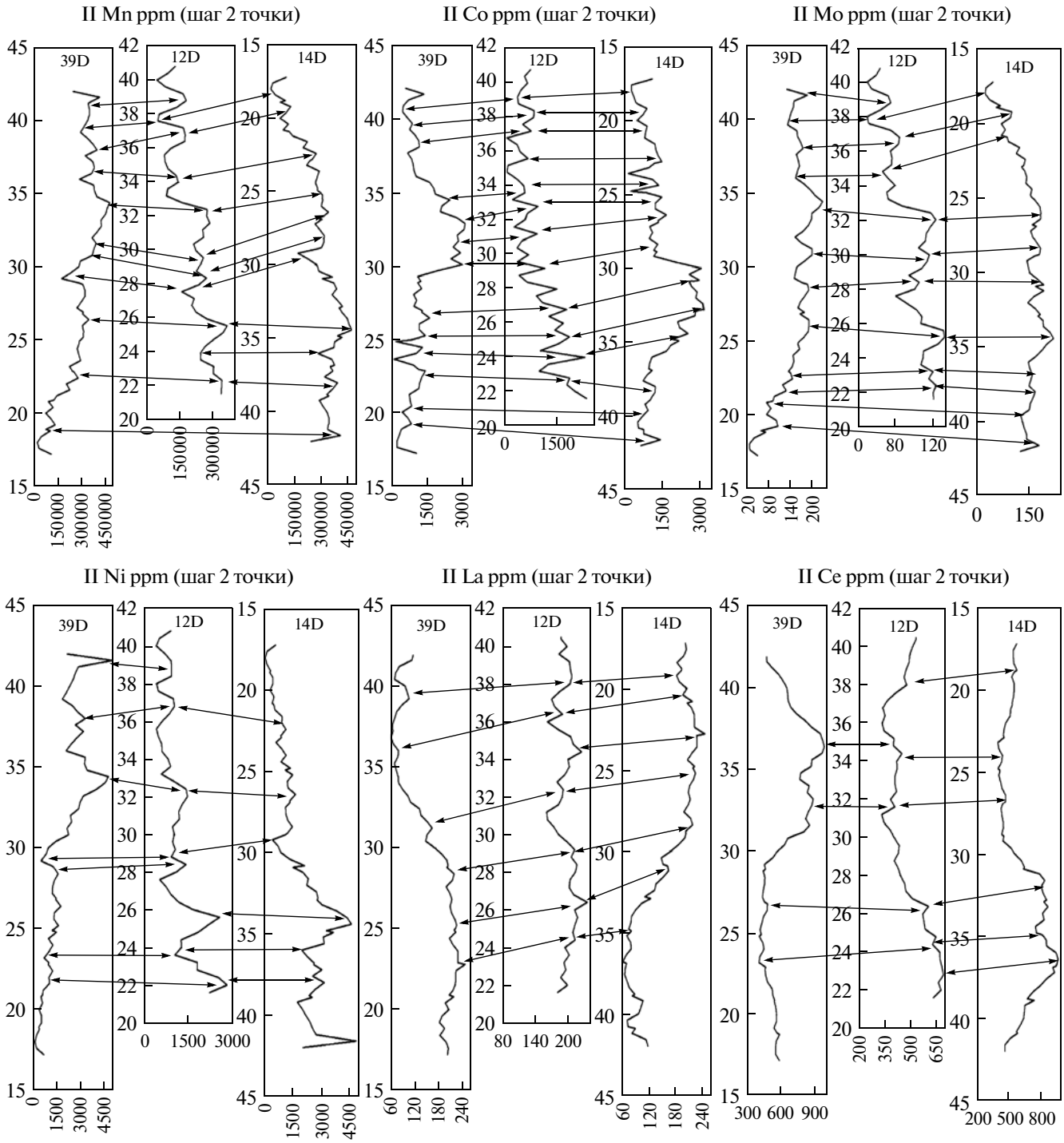


Рис. 7. Сопоставление микроритмики в слое II. Стрелками соединены одновременные экстремумы микроритмики.

ность распределения La в образцах выражена слабо, а для Ce практически отсутствует.

При этом генерализированные тренды изменения концентраций в слое в разных образцах сильно отличаются друг от друга. Если для Mn, Co Ni это не так заметно (сильные колебания и в целом постоянство содержаний в пределах слоя), то для Mo в обр. 12D содержание заметно возрастает от контакта с водой почти до конца слоя III, а затем снижается. В остальных образцах таких отчетливых трендов нет. Для La в обр. 39D к середине слоя наблюдается снижение концентрации, а затем повышение. Обратная картина наблюдается для обр. 14D. Тренды изменения концентра-

ций для Ce вверху слоя близки для обр. 14D и 39D и сильно отличаются от обр. 12D.

СЛОЙ II

В исследованных образцах мощность слоя II примерно одинаковая. При сопоставлении слоев практически не пришлось растягивать графики (рис. 7). По границе с нижележащим слоем I-2 графики хорошо совмещаются. Хуже происходит совмещение по границе с вышележащим слоем III. По-видимому, существовал значительный размыв поверхности слоя, особенно в обр. 12D. Микроритмичность в слое хорошо выражена для Mn, Co, Mo, хуже для Ni, и совсем слабо для La и Ce. Количество экстремумов такое же, как и для слоя III – 15–20 штук, однако их амплитуда менее выражена. Особенно это заметно для Ni.

В слое лучше проявлены общие тренды изменения концентраций. Для обр. 12D содержания Mn и Co внутрь слоя заметно снижаются. Обратный тренд наблюдается для обр. 39D. В обр. 14D наблюдаются крупные генерализированные максимумы содержаний Co, Ni. Как и в предыдущем слое, хорошо выражены тренды изменения содержаний La и Ce. Тренды для La в обр. 39D и 14D противоположны. Генерализированные крупные максимумы Ce, расположенные в разных частях слоя, отмечены для обр. 14D и 39D.

СЛОЙ I-2

Мощности слоев в образцах сильно отличаются, что затрудняет их сопоставление. В обр. 12D слой сильно размыт, в нем всего 2 характерных пика концентраций Mn и, предполагая его пограничное положение, мы расположили его на уровне обр. 39D по нижней границе со слоем I-1 (рис. 8). Слой обр. 39D несколько растянут относительно остальных образцов (примерно на 5%). Микроритмичность в слое проявлена хорошо, даже для Ce, хотя количество пиков несколько меньше, чем в предыдуших слоях. Хорошо выражены генерализированные максимумы содержаний Mn, Co, Mo, Ni, причем их положение в слое обр. 12D и 14D совпадает, хотя формы максимумов сильно отличаются.

СЛОЙ I-1

Это самый древний слой, который редко сохраняется в корках, поэтому не удивительно, что он описан только в двух образцах. При сопоставлении мы несколько сместили слои относительно границы с предыдущим слоем (рис. 9). Микропериодичность хорошо проявлена в обр. 39D и хуже в обр. 12D. В связи с небольшой мощностью число экстремумов микропериодичности невелико (10–15). Для Ce они отсутствуют, наблюдается только генерализированный максимум на границе с подстилающим слоем в обр. 12D. Генерализированные, широкие максимумы наблюдаются также в распределении Mn, Ni, Co, Mo, La.

ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНЫЕ ПРЕДПОЛОЖЕНИЯ

В данной работе хотелось показать принципиальную возможность сопоставления микроритмики в распределении редких элементов для разновозрастных слоев железомарганцевых корок из различных подводных гор. Оценить, для какого именно этапа (слоя) формирования такое сопоставление возможно, а для какого нет. Исследованные три образца, разумеется, не являются достаточно представительными для получения глобальных выводов, но представляется, что положительный результат в этом сопоставлении является достаточно многообещающим и интересным.

Полученные первые данные показывают, что наряду с элементами, которые обладают сходной микропериодичностью в изменении концентрации в слоях (Co, Ni, Mo), имеются и элементы, которые отражают только локальные особенности формирования корок на конкретном гайоте. Например, для всех слоев микроритмичность La и Ce проявлена слабо, или вообще отсутствует, тогда как для элементов, связанных с марганцем, она проявлена максимально. При этом абсолютные концентрации всех микроэлементов в исследованных образцах отличаются достаточно сильно, даже при сходстве рисунка микроритмичности.

На рис. 10 представлена обобщенная стратиграфическая шкала для гайотов Магеллановых гор. Проведенные ранее работы по датировке (Мельников & Плетнев 2013; Glasby et al., 2007) макрослоев корок позволяют достаточно однозначно датировать начало формирования слоя и, таким образом, ввести относительные временные шкалы в пределах каждого из слоев. Шкала ограничивается снизу возрастом границы нижележащего слоя и сверху возрастом вышележащего слоя. Расстояние между экстремумами, таким образом, можно связать с определенным временным промежутком через известную усредненную скорость образования микрослоев железомарганцевых корок. На рис. 10 внизу представлен обобщенный полный разрез корок Магеллановых гор, с выделением перерывов в процессе их образования. Эти перерывы приводят к тому, что усредненная прямая линия скорости роста 1 мм/млн лет (см. рис. 10) располагается ниже, чем прямоугольные области (мощность-возраст) реально наблюдаемых корок. По существу усредненные скорости роста по каждому из слоев будут диагоналями этих прямоугольников. Это интересное наблюдение, которое говорит о замедлении скорости роста корок при эволюции марганцеообразования в океане. На врезке А рис. 10 показаны мощно-

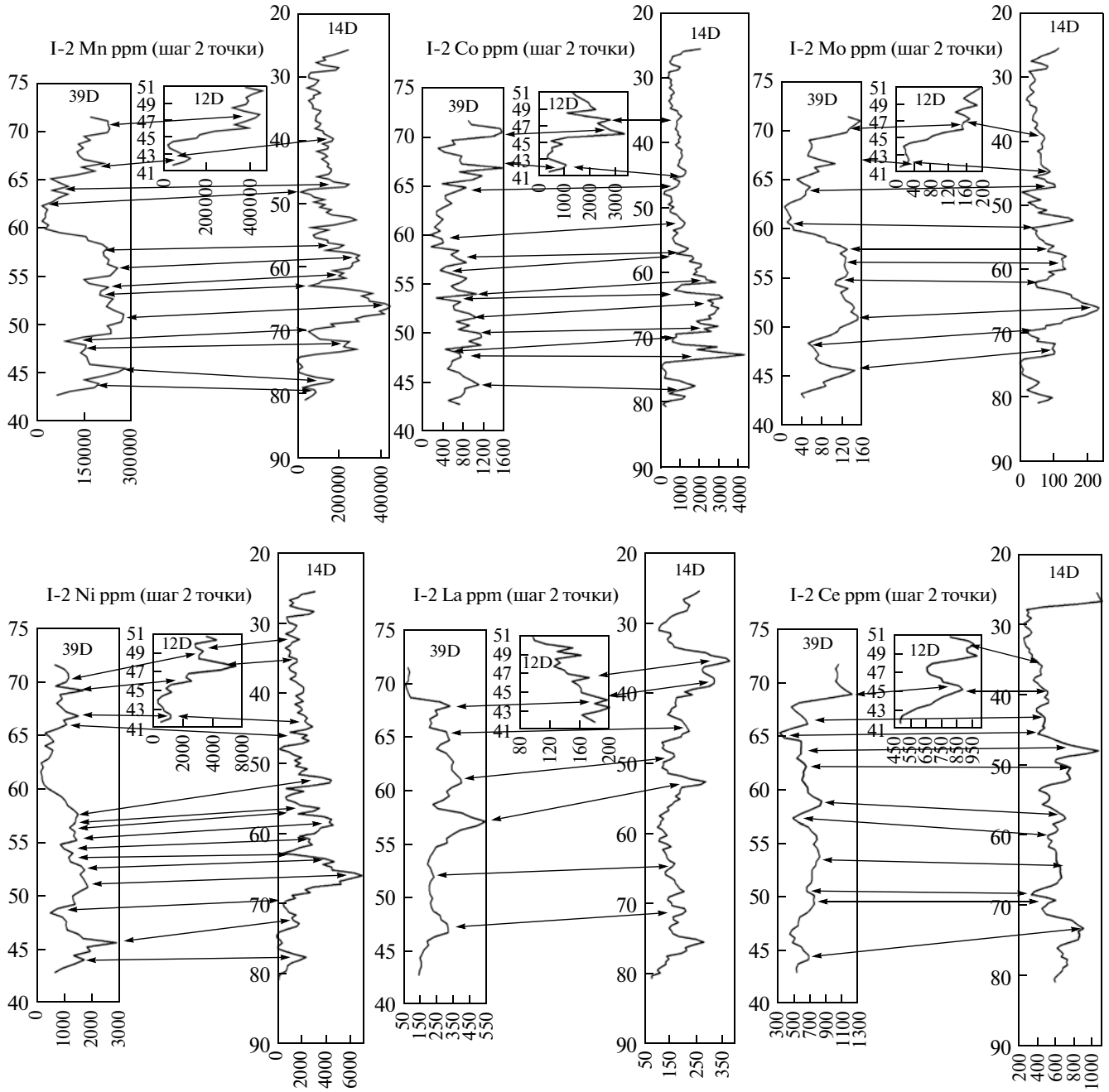


Рис. 8. Сопоставление микроритмики в слое I-2. Стрелками соединены одновременные экстремумы микроритмики.

сти исследованных образцов по разным мега- слоям. Сопоставление с усредненными мощностями показывает, что сделанные выше предположения о неполном разрезе обр. 12D в древних слоях вполне вероятны. Выполненные при корреляции разрезов сдвиги по оси могут быть вполне допустимы. Относительность временной шкалы внутри мегаритма позволяет относительно надежно говорить только о временных интервалах между экстремумами микроритмичности.

Расположение экстремумов микроритмичности разных элементов очень часто совпадает или слегка смещено по времени. Напротив, положение генерализированных, широких экстремумов содержаний редких элементов на этом фоне обычно не совпадает между собой. Эти генерализированные максимумы как бы затушевывают микроритмичность, уменьшая ее амплитуду. Частота экстремумов в исследованных разновозрастных слоях одинаковая. Предполагая усредненные скорости роста корок 1 мм/млн лет (Maslin &

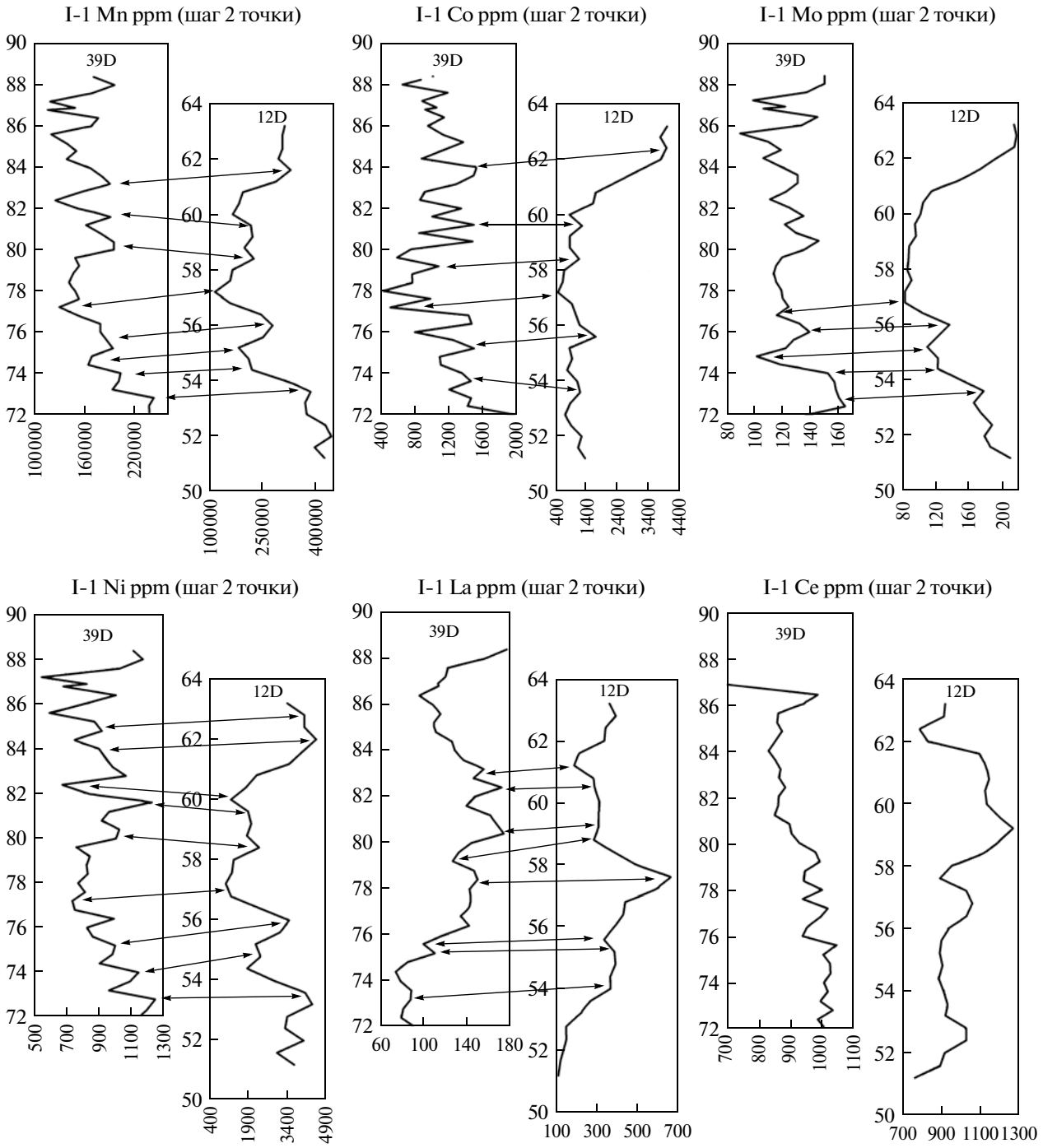


Рис. 9. Сопоставление микроритмики в слое I-1. Стрелками соединены одновременные экстремумы микроритмики

Swann, 2006), временной промежуток между максимумами микропериодичности соответствует примерно 0.2–1.0 млн лет, для промежутков между генерализированными экстремумами можно допустить период в 5–10 млн лет. В одновозрастных слоях обычно можно выделить не более 2–3 генерализированных максимумов.

Если наши предположения отвечают действительности, то микроритмичность можно связывать с какими-то глобальными изменениями климатических или гидрохимических условий в истории океана, а генерализированные экстремумы с локальной историей конкретных гайотов. Надо подчеркнуть, что в дальнейших рассуждениях мы

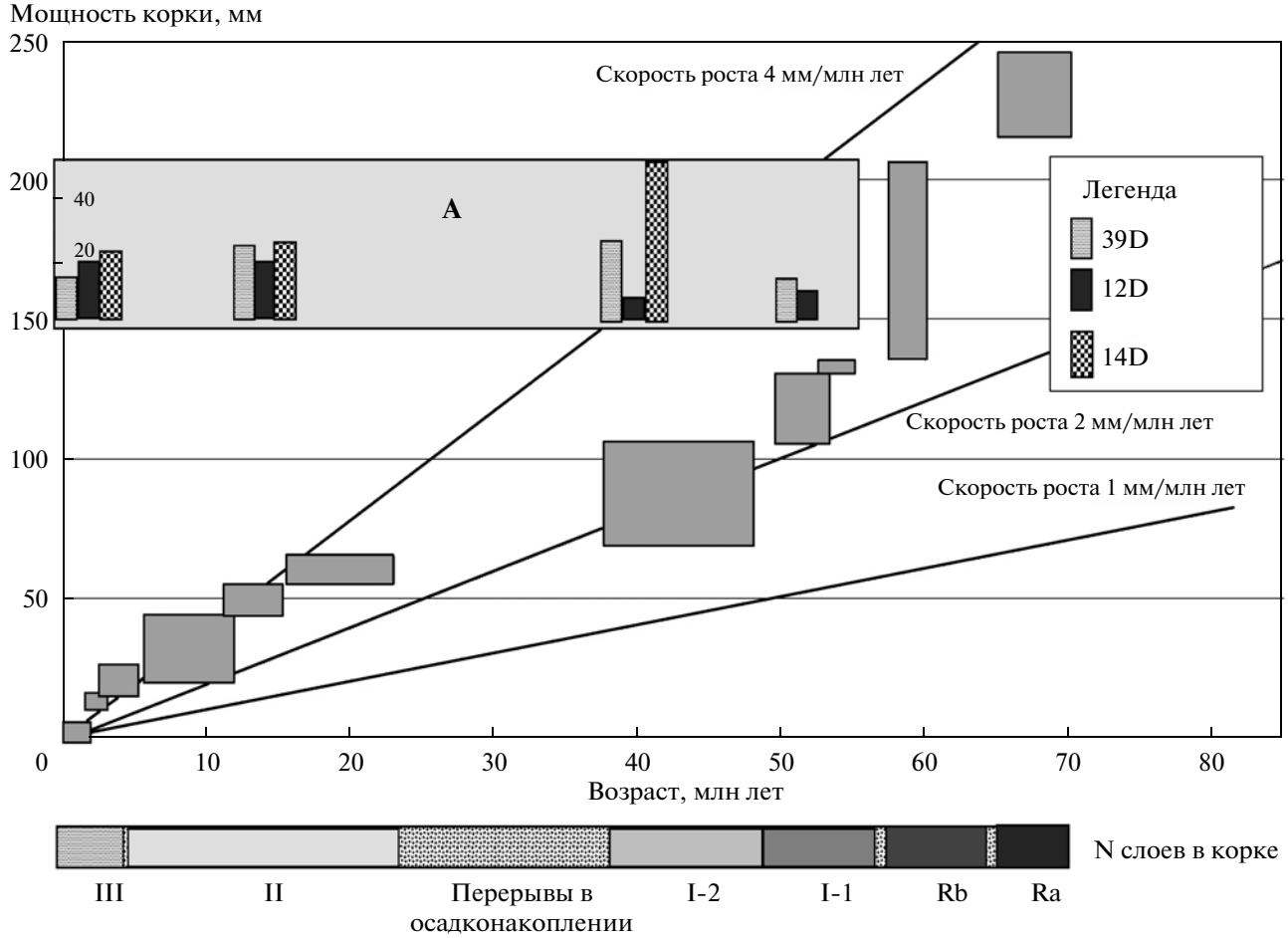


Рис. 10. Обобщенная стратиграфия (внизу под осью ординат) и возрастные датировки слоев горок Магеллановых гор. Прямые линии показывают возрастание мощности корки при усредненной скорости роста 1, 2 и 4 мм/млн лет. На врезке А показано сопоставление мощностей корок в исследованных образцах (см. легенду на рис.). Залитые серым прямоугольники на рисунке показывают интервал оцененных возрастов и мощностей корок, усредненный для железомарганцевых корок Магеллановых гайотов (Мельников & Плетнев 2013).

опираемся, прежде всего, на частотные характеристики природных явлений. При этом рассматриваются их совпадения с наблюдаемой периодичностью как указание на возможность соотнесения с данным явлением, а не как доказательство определенного воздействия явления на химический состав корок. Однако, несмотря на очевидную слабость данного подхода, нам представляется необходимым обсудить эти возможности, поскольку дальнейшие исследования не могут быть осуществлены без такого предварительного анализа.

Изменение палеотемператур хорошо фиксируется в океане по вариациям изотопного состава кислорода в составе фораминифер (Maslin & Swann, 2006). Крупные климатические события, например, позднеплиоценовый термальный максимум и плиоценовое оледенение Северного полушария, раннеэоценовый климатический оптимум и другие (Zachos et al., 2001; Ravizza & Zachos 2003) занимают крупный временной интервал, так что они не могут соответствовать экстремумам микроритмичности. Однако мелкие изменения палеотемператур происходят достаточно часто, иногда (например, для неоплейстоцена) они сопоставимы по частоте экстремумов с микроритмичностью (Ravizza & Zachos, 2003; Embley, 2004; Jorissen et al., 2007). Другими процессами, управляющими микроритмичностью, могут быть изменения уровня океана и изменения глубины кислородного минимума (Rogers, 2000). Это должно существенно сказываться на условиях формирования корок, исходя из гидрогенной теории их образования. Колебания изостатического равновесия в океане характеризуются кратковременной ритмичностью (Hodell et al., 2001; Hart & Leary, 1990), близкой по периодичности к наблюдаемой нами в корках.

Это перечисление природных процессов, обладающих периодичностью различных порядков, далеко неполное. Они достаточно тесно взаимодействуют друг с другом, и на данном этапе исследования нельзя однозначно связать их с выявленным нами явлением микропереодичности в распределении редких элементов в железомарганцевых корках подводных гор.

Необходимо, прежде всего, построить обобщенную кривую периодичности по значительно большему количеству образцов. Появились работы, в которых хемостратиграфическая шкала построена для гидротермальных железомарганцевых образований океана, например, (Rusanov et al., 2008). В настоящей статье представлен первый опыт по выявлению синхронизированной микроритмичности для гидрогенных корок.

Генерализированные экстремумы в распределении элементов сложно связать с общим изменением обстановок в океане. Если бы их появление было связано с общими факторами изменения обстановки в океане, то они должны были совпадать по времени и по положению во временном разрезе корки. Несовпадение этих экстремумов в разных образцах доказывает, что они обусловлены проявлением локальных факторов, действующих в районе конкретного гайота. Большое различие в уровнях концентрации Co, Ni, La разных образцов тоже может быть объяснено только влиянием локального фактора. Эти процессы должны быть достаточно постоянными и действовать в течение 5–10 млн лет. К таким длительным факторам, например, предположительно можно отнести тектонические движения или наличие в пределах гайота устойчивых океанических течений, отличающихся соленостью, температурой, кислородным режимом. Существование конкретных проявлений подобных процессов в районе исследований, однако, еще требуется установить.

Возможным механизмом может быть также проявление подводной вулканической активности на гайоте (Мельников и др., 2005). Периодичность подводных извержений обычно небольшая (100–500 тыс. лет) (Lipman et al., 2006). Однако, активизация магматической деятельности, выделение в морскую среду тепла и летучих компонентов может создавать долговременные гидрохимические неоднородности, которые, возможно, изменят щелочной и температурный баланс в локальной области гайота на время порядка 1–5 млн лет. Возможно предположить, что такие события должны отразиться на корреляционных связях элементов в формирующихся в этот период корках. Типичный гидрогенный парагенезис микроэлементов должен нарушиться и проявятся связи, обусловленные вкладом гидротермальных и вулканических явлений.

Дополнительно мы рассчитали коэффициенты корреляции по данным работы (Koschinsky & Halbach, 1995), в которой рассматриваются составы растворов, полученных при разложении железомарганцевых корок кислотами разной силы. На рис. 11 представлены расчеты коэффициентов кореляции Mn с редкими элементами отдельно по слоям разного возраста. В общем, наблюдается сходство графиков, особенно для Ni, Co, Mo, Tl, As, Y, Rb, однако в отдельных образцах и разновозрастных слоях колебания коэффициентов корреляции с Ba, Sr, Ce, Nb, Zr достаточно велики. Мы можем предполагать, что кривая для слоя III наиболее полно отвечает обстановке гидрогенного образования. По геологическим данным наиболее активная вулканическая деятельность реализовалась во время формирования слоев I–II, особенно на юго-западе архипелага. Во время формирования слоя II активность фиксируется только в районе гайотов Альба, Федорова, а при образовании слоя III редкие следы эксплозивных извержений наблюдаются только вблизи гайота Бутакова (Мельников и др. 2005).

Для III слоя наблюдается большая разница в значениях коэффициентов корреляции для La, Zr обр. 39D (крайний юг архипелага, гайот Бутакова) и обр. 12D для Ba, Ce, Nb, Zr. Возможно, это можно расценивать как следы вулканического притока вещества. Для II слоя обр. 39D сильно отличаются коэффициенты корреляции Mn с Ba, La, Nb. Для I слоя разных образцов кривые очень близки. Небольшие отличия выявлены опять-таки для Ba, Nb, Sr, Y (обр. 14D). Колебания в поведении Cu, Zn, Cr, V, Mo в слоях всех образцов невелики. Мы можем рассматривать этот факт как постоянство парагенезиса микроэлементов, независящего от времени образования корок и от их местоположения. Вместе с тем в зависимости от возраста наблюдаются определенные тренды колебания содержаний и соотношений этих элементов. Эти тренды можно рассматривать как постепенные – плавные, что свидетельствует об отсутствии катастрофических природных явлений, которые могли бы нарушить гидрогенный парагенезис. Особенно показательно поведение As (рис. 11) – элемента, характерного для финальных стадий вулканических проявлений, который мог бы указать на вброс вещества в корки за счет вулканической активности. Уменьшение коэффициента корреляции в слое I-1 возможно фиксирует проявления вулканической деятельности на гайоте Пегас (обр. 14D). Для остальных слоев корреляция с марганцем не меняется и это видимо подтверждает, что на этапе формирования корок активных проявлений вулканизма уже не было.

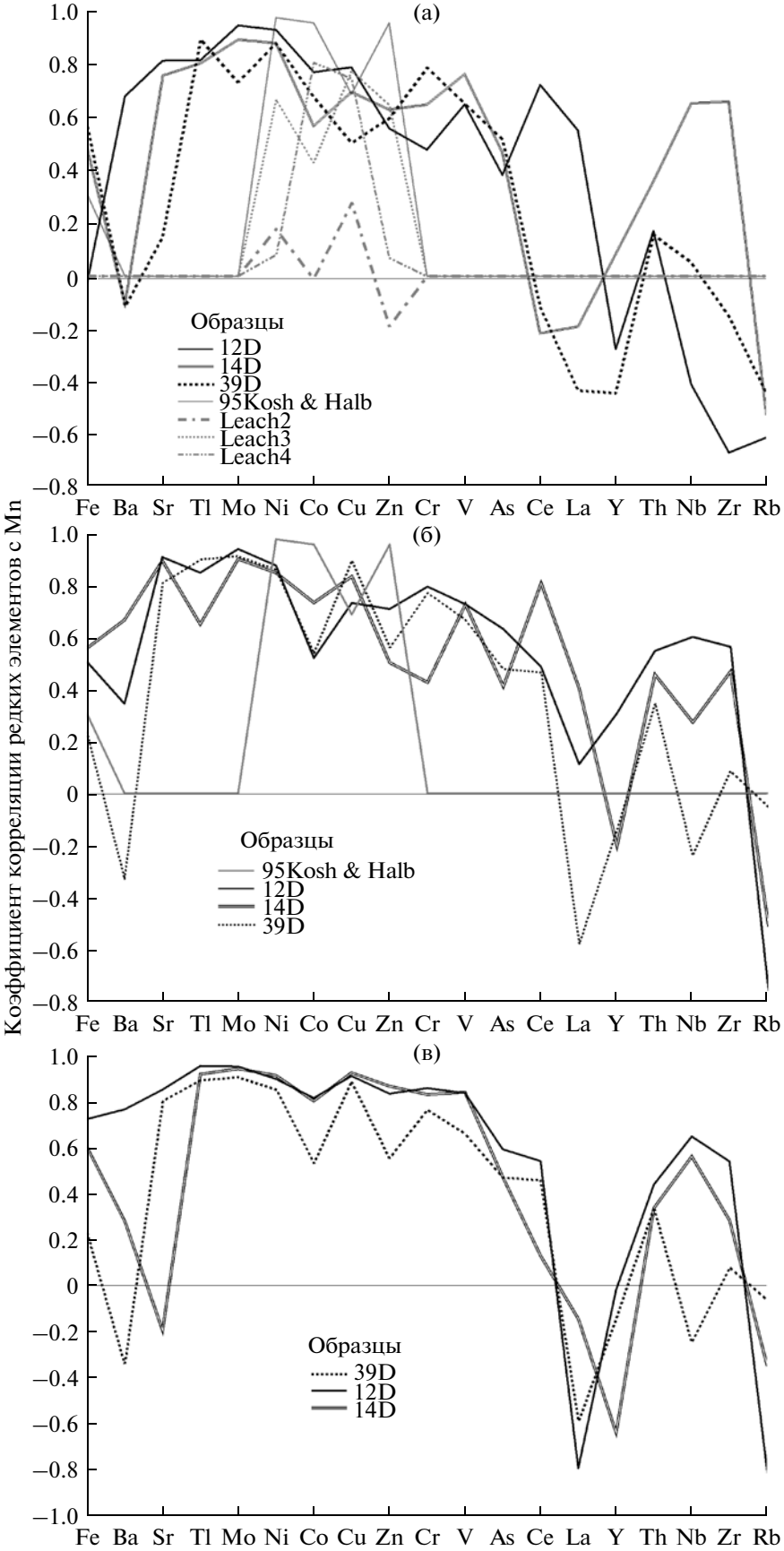

(а)
Образцы
12D
14D
39D
95Kosh & Halb
Leach2
Leach3
Leach4
(б)
Образцы
95Kosh & Halb
12D
14D
39D
(в)
Образцы
39D
12D
14D
Коэффициент корреляции редких элементов с Mn
Fe Ba Sr Tl Mo Ni Co Cu Zn Cr V As Ce La Y Th Nb Zr Rb

Рис. 11. Коэффициенты корреляции Mn с редкими элементами, рассчитанные отдельно по слоям: а – III, б – II, в – I. Также приведены (обр. 95 Kosh & Halb) рассчитанные по данным (Koschinsky & Halbach 1995) коэффициенты корреляции в растворах, полученных при последовательном выщелачивании корок (для разных этапов выщелачивания leach 2–4).

ВЫВОДЫ

Метод исследования железомарганцевых корок с помощью синхротронного рентгенофлоуресцентного анализа позволяет получать данные по вариациям содержаний редких элементов с разрешением 0.2–0.1 мм, что соответствует временным интервалам примерно в 100–500 тысяч лет.

Впервые установлен микроритмичный (колебательный) характер изменений концентраций редких элементов в слоях железомарганцевых корок. Примерный интервал микропериодичности составляет 0.2–1 млн лет. Установлено, что в одновозрастных слоях корок разных образцов спектры колебаний микроритмики воспроизводятся. Наиболее ярко микропериодичность проявлена для макрокомпонентов а также для Ni, Co, Mo, а для La и Ce она менее заметна или отсутствует.

Кроме микропериодичности выделены генерализированные максимумы и минимумы, которые не совмещаются по времени образования в образцах из разных гайотов. Это доказывает, что при формировании корок существовали длительные (возможно, 5–10 млн лет) процессы, локализованные в пределах отдельных гайотов, которые обеспечивали существенное повышение или понижение содержаний микроэлементов в корках.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, соглашение № 8667. Методическая часть работы по обработке данных, полученная на ускорительном комплексе ВЭПП-3 ИЯФ СО РАН (Новосибирск), выполнена при поддержке гранта РНФ № 14-17-00200.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Мельников М.Е. (2005) Месторождения кобальтоносных марганцевых корок. Геленджик: ФГУГП ГНЦ, 230 с.

Мельников М.Е., Пономарева И.Н., Туголесов Д.Д., Рождественский В.Х. (2005) Результаты бурения кобальтоносных марганцевых корок на гайотах Магеллановых гор (Тихий океан). *Тихоокеанская геология* **24**(5), 36–49.

Мельников М.Е., Пуляева И.А. (1994) Железомарганцевые корки поднятия Маркус-Уэйк и Магеллановых гор Тихого океана: строение, состав, возраст. *Тихоокеанская геология* (4), 13–27.

Мельников М.Е., Плетнев С.П. (2013) Возраст и условия формирования кобальтоносных марганцевых корок на гайотах Магеллановых гор. *Литология и полезные ископаемые*. № 1. 3–16.

Новиков Г.В. (2003) Ионообменные свойства рудных минералов железомарганцевых образований Мирового океана. Автореферат диссертации доктора г-м.н. М.: Институт океанологии им П.П. Ширшова РАН, 363 с.

Baryshev V.B., Gavrilov N.G., Daryin A.V., Zolotarev K.V., Kulipanov G.N., Mezentsev N.A., Terekhov Ya.V. (1989) Scanning x-ray fluorescent microanalysis of rock samples. Review of Scientific Instruments. **60**(7). Pt II, 2456–2457.

Daryin A.V., Baryshev V.B., Zolotarev K.V. (1991) Scanning X-ray fluorescence microanalysis of phosphorites from the underwater mountains of the Pacific. Nucl. Instrum. and Meth. Phys. Res. Sec. A. 308(1-2), 318–320.

Daryin A.V., Kalugin I.A., Maksimova N.V., Smolyaninova L.G., Zolotarev K.V. (2005) Use of a scanning XRF analysis on SR beams from VEPP-3 storage ring for research of core bottom sediments from Teletskoe Lake with the purpose of high resolution quantitative reconstruction of last millennium paleoclimate. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*. Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. **543**. I. 1, 255–258.

Ding X, Gao L.F., Fang N., Wenjun Q., Liu J., Li J. (2009) The relationship between the growth process of the ferromanganese crusts in the Pacific seamount and Cenozoic ocean evolution. *Sci. China. Ser. D-Earth Sci*. **52**(8), 1091–1103.

Dolbnya L.P., Golubev A.V., Zolotarev K.V., Bobrov V.A., Kalugin I.A. (1995) Scanning synchrotron radiation X-ray fluorescence trace element analysis of microlayers of Fe-Mn nodules; new data on ore forming processes in the Ocean. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research* A **359**. I. 1-2, 327-330.

Embley R.W. (2004) Cosmic Rays, Carbon Dioxide, and Climate. EOS. 85(4), 38–41.

Foster G.L., Vance D. (2006) In situ Nd isotopic analysis of geological materials by laser ablation MC-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. **21**(3), 288–296.

Frank M., O'Nions R.K., Hein J.R., Banak V.K. (1999) 60 Myr records of major elements and Pb–Nd isotopes from hydrogenous ferromanganese crusts: Reconstruction of seawater paleochemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **63**(11/12), 1689–1708.

Frank M., Whiteley N., van de Flierdt T., Reynolds B.C., O'Nions K. (2006) Nd and Pb isotope evolution of deep water masses in the eastern Indian Ocean during the past 33 Myr. *Chemical Geology* **226**. I. 3–4, 264–279.

Glasby G.P., Ren X., Shi X., Pulyaeva I.A. (2007) Co–rich Mn crusts from the Magellan Seamount cluster: the long journey through time. *Geo-Mar. Lett*. **27**. 315–323.

Goldberg E.L., Grachev M.A., Chebykin E.P., Phedorin M.A., Kalugin I.A., Khlystov O.M., Zolotarev K.V. (2005) Scanning SRXF analysis and isotopes of uranium series from bottom sediments of Siberian lakes for high-resolution climate reconstructions. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. **543**. I. 1-1, 250–254.

Hart M.B., Leary P.N. (1990) Periodic bioevents in the evolution of the planktonic foraminifera. In: Extinction

Events in Earth History (Proceedings of the Project 216 Global Biological Events in Earth History). E.G. Kauffman, O.H. Walliser (Eds.) Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 325–333.

Hodell D.A., Charles C.D., Sierro F.J. (2001) Late Pleistocene evolution of the ocean's carbonate system. *Earth and Planetary Science Letters* **192**, 109–124.

Janssens K., Vincze L., Vekemans B., Williams C.T., Radtke M., Haller M., Knochel A. (1999) The non-destructive determination of ree in fossilized bone using synchrotron radiation induced k-line x-ray microfluorescence analysis. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* **363**, 413–420.

Jeong K.S., Jung H.S., Kang J.K., Morgan C.L., Hein J.R. (2000) Formation of ferromanganese crusts on northwest intertropical Pacific seamounts: electron photomicrography and microprobe chemistry. *Marine Geology* **162**, 541–559.

Jorissen F.J., Fontanier C., Thomas E. (2007) Paleoceanographical proxies based on deep-sea benthic foraminiferal assemblage characteristics. *Methods in Late Cenozoic Paleoceanography* **1**, 1–90.

Kim J., Hyeong K., Yoo C.M., Moon J.-W., Kim K.-H., Ko Y.-T., Lee I. (2005) Textural and geochemical characteristics of Fe-Mn crusts from four seamounts near the Marshall Islands, western Pacific. *Geosciences Journal* **9**(4), 331–338.

Koschinsky A., Halbach P. (1995) Sequential leaching of marine ferromanganese precipitates: Genetic implications. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **59**(24), 5113–5132.

Koschinsky A., Halbach P., Hein J.R., Mangin A. (1996) Ferromanganese crusts as indicators for paleoceanographic events in the NE Atlantic. *Geol. Rundsch* **85**, 567–576.

Koschinsky A., Stascheit A., Bau M., Halbach P. (1997) Effects of phosphatization on the geochemical and mineralogical composition of marine ferromanganese crusts. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **61**(19), 4079–4094.

Lipman, P.W., Sisson, T.W., Coombs, M.L., Calvert, A., Kimura, J.-I. (2006) Piggyback tectonics: Long-term growth of Kilauea on the south flank of Mauna Loa. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* **151**(1–3), 73–108.

Maslin M.A., Swann G.E.A. (2006) Isotopes in marine sediments. In: *Isotopes in Palaeoenvironmental Research*. Ed. M.J. Leng. Springer, 227–273.

Pan J., De Carlo E.H., Liu S. (2003) Effect of Phosphatization on Element Concentration of Cobalt-Rich Ferromanganese Crusts. *Proceedings of The Fifth (2003) Ocean Mining Symposium*. The International Society of Offshore and Polar Engineers, 1-20.

Ravizza G.E., Zachos J.C. (2003) Records of Cenozoic Ocean Chemistry. *Treatise on Geochemistry*. Elsevier Ltd. 6, 551–582.

Ren X., Glasby G.P., Liu J., Shi X., Yin J. (2007) Fine-scale compositional variations in a Co-rich Mn crust from the Marcus-Wake Seamount cluster in the western Pacic based on electron microprobe analysis (EMPA). *Mar Geophys Res* **28**, 165–182.

Rogers Alex D. (2000) The role of the oceanic oxygen minima in generating biodiversity in the deep sea. *Deep-Sea Research* II. **47**, 119–148.

Rusanov V., Chakarova K., Trautwein A.X. (2008) On the possibility to use stratabound hydrothermal crusts as indicators for local or global changes in the environment. *Journal of Atmospheric and Solar-Terrestrial Physics* **70**(2-4), 285–292.

Wang X., Zhou L., Wang Y., Zhang X., Liu X., Fan X., Liu K., Zhou J. (2008) Paleoenvironmental implications of high-density records in Co-rich seamount crusts from the Pacific Ocean. *Science in China Series D: Earth Sciences. Springer* **51**(10), 1460–1469.

Wen X., De Carlo E.H., Li Y.H. (1997) Interelement relationships in ferromanganese crusts from the central Pacific ocean: their implications for crust genesis. *Marine Geology* **136**, 277–297.

Wu G., Zhou H., Zhang H., Ling H., Ma W., Zhao H., Chen J., Liu J. (2007) New index of ferromanganese crusts reflecting oceanic environmental oxidation. *Science in China. Ser. D: Earth Sciences*. **50**(3), 371–384.

Zachos J., Pagani H., Sloan L., Thomas E., Billups K. (2001) Trends, rhythms, and aberrations in global climate 65 *Ma to present. Science*. **292**(5517), 686–693.

Zolotarev K.V., Goldberg E.L., Kondratyev V.I., Kulipanov G.N., Miginsky E.G., Tsukanov V.M., Phedorin M.A., Kolmogorov Yu.P. (2001) Scanning SR-XRF beamline for analysis of bottom sediments. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. Section A: *Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. **470**. I. 1–2. 1, 376–379.

Андреев С.И. (Ред.). (2002) Кобальтбогатые руды Мирового океана. Санкт-Петербург: *ВНИИОкеангеология*, 168 с.