

УДК 551.35(268.55)

СОДЕРЖАНИЕ И СОСТАВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ЖЕЛЕЗОМАРГАНЦЕВЫХ ОБРАЗОВАНИЯХ ВОСТОЧНО-СИБИРСКОГО МОРЯ КАК ОТРАЖЕНИЕ СОВРЕМЕННЫХ УСЛОВИЙ СЕДИМЕНТАЦИИ И ДИАГЕНЕЗА

© 2023 г. О. Н. Колесник^{1,*}, А. Н. Колесник¹, А. С. Астахов¹, С. А. Селютин¹,
Сянвэнь Жэнь², Сюэфа Ши²

Представлено академиком РАН Г.И. Долгих 24.08.2022 г.

Поступило 26.08.2022 г.

После доработки 15.09.2022 г.

Принято к публикации 22.09.2022 г.

Впервые изучено распределение редкоземельных элементов (РЗЭ) в разных морфологических типах железомарганцевых образований (ЖМО) Восточно-Сибирского моря: железистых и железомарганцевых корках, дискоидальных конкрециях, биоморфозах. ЖМО формировались на разном удалении от суши и, соответственно, от основных источников осадочного материала в процессе (суб)окислительного диагенеза. Вглубь моря, с ростом окисленности осадков прежде всего за счет замедления темпов седиментации, ЖМО на фоне увеличения количества в них марганца (Mn от 0.09 к 12.34%, Mn/Fe от 0.01 к 1.15), демонстрируют уменьшение общего содержания РЗЭ (ΣРЗЭ от 166.90 г/т к 96.86 г/т), обеднение церием (Ce_{ан} от 0.90 к 0.71) и обогащение средними РЗЭ. Из-за быстрого роста ЖМО, который должен опережать скорость седиментации, реакционноспособные формы РЗЭ не успевают в них накапливаться, поэтому общее содержание РЗЭ в ЖМО повсеместно ниже, чем в осадках.

Ключевые слова: железомарганцевые образования, редкоземельные элементы, Восточно-Сибирское море, терригенный сток, диагенез

DOI: 10.31857/S2686739722601727, EDN: GBHZZK

ВВЕДЕНИЕ

Сложенные оксигидроксидами железа и марганца, железомарганцевые образования (ЖМО) глубоководных районов океана заключают в себе значительное количество ценных металлов [1–3]. Шельфовые ЖМО, в том числе ЖМО Восточно-Сибирского моря (ВСМ), обладают относительно скромным ресурсным потенциалом и рассматриваются скорее как информативный литологический объект. Их отличают высокая скорость формирования и молодой, чаще всего голоценовый, возраст. Быстрый рост обусловлен близостью источников сноса и происходит главным образом за счет мобилизации из осадочной толщи восстановленных форм железа и марганца с их последующей фиксацией в поверхностном окисленном

слое осадков в виде оксигидроксидов. Считается, что чем выше содержание в осадках органического вещества (ОВ) и его реакционная способность, а также скорость седиментации, тем более вяло протекает процесс. При этом скорость образования оксигидроксидов железа и марганца в любом случае должна превышать скорость седиментации. Внешне условия зарождения и роста ЖМО проявляются в их строении и форме (морфологии). В химическом составе на изменения обстановки седиментации и диагенеза, кроме железа и марганца, особенно чутко реагируют редкоземельные элементы (лантан, лантаноиды и близкие им по свойствам иттрий и скандий — РЗЭ) [2, 3].

Вопрос распределения РЗЭ в ЖМО ВСМ освещен в научной литературе крайне слабо [4–6]. Полные данные имеются только по железомарганцевым конкрециям вблизи о. Беннетта в северо-западной части ВСМ (четыре анализа).

Цель настоящего исследования — выявить особенности распределения РЗЭ в ЖМО ВСМ, формировавшихся в разных условиях. Эти условия связаны с разной удаленностью от суши и выража-

¹Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева Дальневосточного отделения Российской академии наук, Владивосток, Россия

²Первый институт океанографии Министерства природных ресурсов Китая, Циндао, Китай

*E-mail: kolesnik_o@poi.dvo.ru

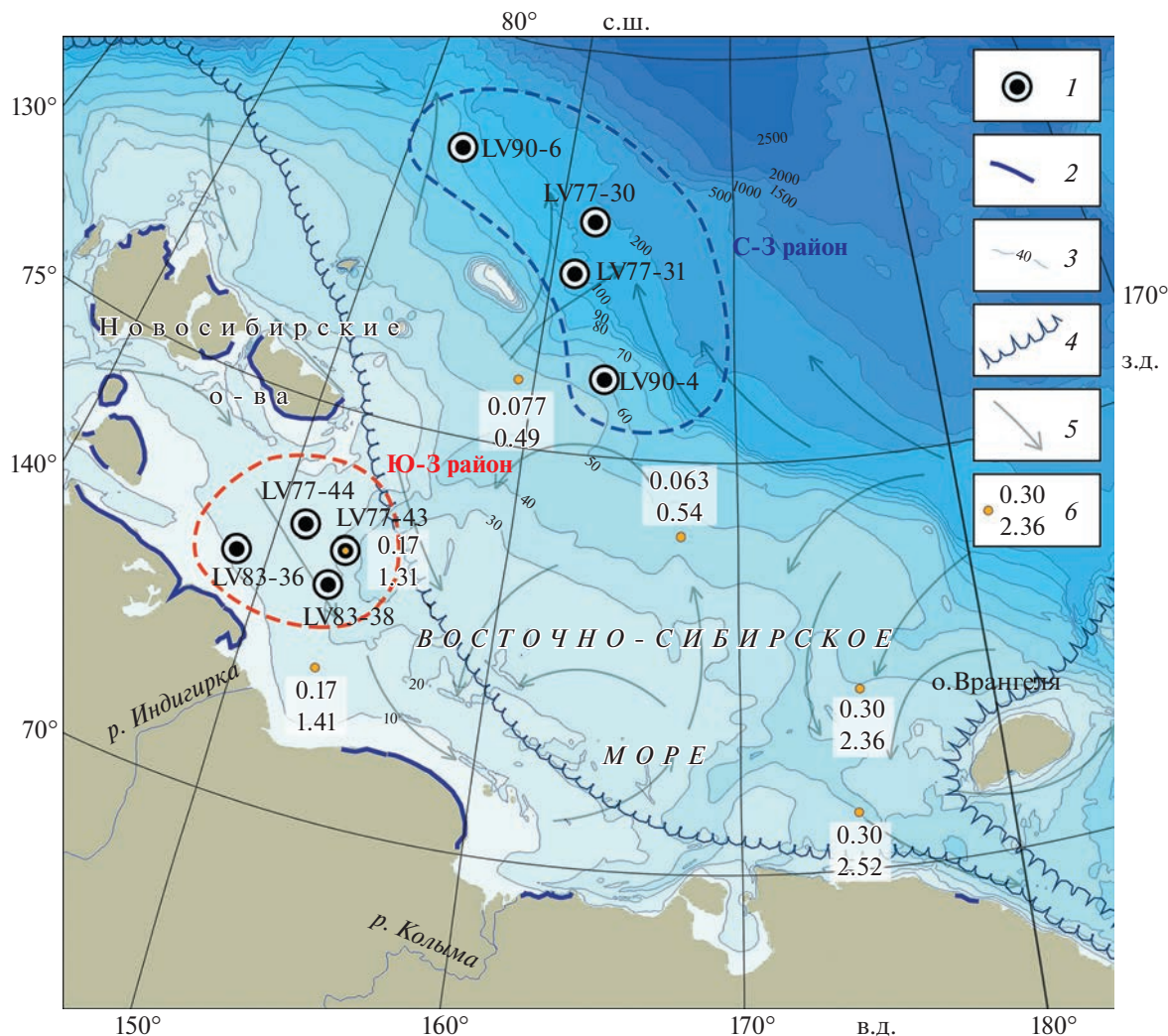


Рис. 1. Карта фактического материала с некоторыми элементами современных природных условий ВСМ. 1 – станции отбора ЖМО и донных осадков, 2 – участки побережья с интенсивной (>1 м/год) (термо)абразией [7], 3 – изобаты, м (GEBCO, 2022), 4 – средняя граница плавучих льдов в период наименьшего распространения (август) [8], 5 – морские поверхностные течения [8], 6 – скорости седиментации (верхняя строка; см/год) и накопления $C_{орг}$ (нижняя строка; мг/(см² год)) [9].

ются в том числе в разном содержании и составе ОВ в осадках и разной скорости седиментации.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ

Для изучения взяты образцы ЖМО и пробы поверхностного слоя донных осадков с 8 станций в западной части ВСМ (по одному типичному образцу ЖМО и по одной пробе осадка с каждой станции). Станции расположены в пределах двух районов: 1) юго-западного мелководного с глубинами 10–22 м, находящегося в зоне прямого влияния терригенного стока; 2) северо-западного относительно глубоководного с глубинами 57–133 м, удаленного от континентальной, но приближенного к островной суши (далее ЮЗ- и СЗ-районы) (рис. 1). Пробоотбор велся боксорером и драгой

с борта НИС “Академик М.А. Лаврентьев” в российско-китайских арктических экспедициях 2016 г. (LV77), 2018 г. (LV83), 2020 г. (LV90). Для получения образцов верхней части осадочного разреза (кернов осадков) в СЗ-районе использовалась гравитационная трубка.

Химический состав ЖМО и осадков определялся в аккредитованной лаборатории аналитической химии ЦКП ДВГИ ДВО РАН (Владивосток) методами гравиметрии (Si), атомно-эмиссионной (Fe, Mn, P, Al) и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (РЗЭ) [10]. В осадках также анализировались содержание и изотопный состав углерода ОВ ($C_{орг}$, $\delta^{13}C$) методом сжигания в кислороде. Эта работа выполнялась в аккредитованной лаборатории изотопного

Таблица 1. Содержание главных элементов и РЗЭ в ЖМО ВСМ

Элемент, показатель	ЮЗ-район				СЗ-район						
	LV77-43	LV77-44	LV83-36	LV83-38	LV77-30				LV77-31	LV90-4	LV90-6
					верх	серед.	низ	вал			
Fe, %	9.97	11.19	7.50	8.09	8.58	3.71	13.26	8.81	14.07	10.70	7.79
Mn	0.20	0.26	0.09	0.09	0.34	0.27	0.37	0.35	4.79	12.34	1.53
P	1.18	1.84	0.47	0.55	0.35	0.10	0.64	0.28	0.70	0.91	0.36
Si	25.57	24.42	28.26	27.63	27.51	30.73	24.66	27.46	22.07	18.53	28.18
Al	6.89	5.86	6.79	7.19	7.06	7.59	6.21	7.17	5.17	4.66	6.43
Mn/Fe, б.в.	0.02	0.02	0.01	0.01	0.04	0.07	0.03	9.76	0.34	1.15	0.2
Sc, г/г	10.28	8.87	9.82	8.79	9.13	10.11	9.10	18.89	7.19	7.21	8.35
Y	16.07	37.73	19.08	17.15	15.61	12.43	14.87	25.63	25.63	20.76	28.43
La	24.82	28.47	33.26	29.26	22.28	22.91	21.54	47.70	24.90	19.44	29.25
Ce	50.63	53.17	65.67	58.26	43.67	48.04	42.12	6.60	40.38	33.67	45.93
Pr	6.46	6.77	7.98	6.82	5.79	6.02	5.51	24.76	6.14	4.52	6.86
Nd	24.08	27.76	34.78	30.35	22.24	22.14	21.08	5.12	24.67	19.37	28.36
Sm	4.85	6.18	6.14	5.70	4.52	4.38	4.15	1.14	5.50	4.40	6.04
Eu	1.02	1.37	1.24	1.09	1.01	1.01	0.95	4.71	1.23	0.96	1.33
Gd	4.04	6.54	5.52	4.09	4.14	3.84	3.77	0.69	5.55	4.79	6.65
Tb	0.60	0.97	0.74	0.68	0.59	0.53	0.57	3.54	0.86	0.68	0.96
Dy	3.18	5.85	5.17	4.07	3.15	2.75	3.10	0.73	4.62	3.73	5.47
Ho	0.59	1.26	0.87	0.69	0.63	0.55	0.58	2.10	0.96	0.74	1.06
Er	1.71	3.66	2.48	2.47	1.80	1.55	1.74	0.30	2.72	2.11	3.09
Tm	0.24	0.52	0.28	0.27	0.23	0.19	0.24	1.78	0.37	0.29	0.43
Yb	1.46	3.19	2.49	2.11	1.42	1.27	1.47	0.27	2.29	1.90	2.87
Lu	0.23	0.46	0.28	0.26	0.24	0.18	0.21	125.05	0.34	0.25	0.39
ΣРЗЭ	123.92	146.17	166.90	146.12	111.73	115.36	107.04	1.38	120.54	96.86	138.68
ЛРЗЭ/ТРЗЭ, б.в.	1.62	0.84	1.53	1.42	1.45	1.82	1.43	0.80	1.03	1.03	1.00
Ce _{ан}	0.87	0.83	0.88	0.90	0.84	0.89	0.84	1.02	0.71	0.78	0.71
Eu _{ан}	1.01	0.94	0.93	0.98	1.03	1.08	1.05		0.98	0.92	0.91

Примечание. LV77-43, LV77-44, LV83-36, LV83-38 — ожелезненные ходы илоедов; LV77-30 — мощная грубослоистая железистая корка; LV77-31 — крупная железомарганцевая биоморфоза; LV90-4 — дискоидальная железомарганцевая конкреция; LV90-6 — тонкие железистые корочки (составная проба, $n = 5$); б.в. — безразмерная величина.

и элементного анализа НИЦ ГеоЛаб КФУ (Казань).

В рамках обработки и интерпретации данных (табл. 1, 2) полученные данные по РЗЭ нормализовались к стандарту, североамериканскому глинистому сланцу NASC [11], с построением соответствующих графиков. Значения аномалий церия и европия, а также отношения легких РЗЭ к тяжелым РЗЭ рассчитывались по формулам:

$Ce_{ан} = Ce_{норм}/(0.5La_{норм} + 0.5Pr_{норм})$, $Eu_{ан} = Eu_{норм}/(0.5Sm_{норм} + 0.5Gd_{норм})$, $ЛРЗЭ/ТРЗЭ = (La_{норм} + 2Pr_{норм} + Nd_{норм})/(Er_{норм} + Tm_{норм} + Yb_{норм} + Lu_{норм})$, где “норм” означает отношение содержания элемента в образце к его содержанию в сланце NASC [2]. При определении общего содержания РЗЭ (ΣРЗЭ) во внимание принимались только лантан и лантаноиды. Доля терригенного ОВ в осадках вычислялась по фор-

Таблица 2. Содержание и состав ОВ, содержание главных элементов и РЗЭ в донных осадках ВСМ

Компонент/элемент, показатель	ЮЗ-район				СЗ-район			
	LV77-43	LV77-44	LV83-36	LV83-38	LV77-30	LV77-31	LV90-4	LV90-6
C _{орг} , %	0.80	0.74	0.96	0.87	0.86	0.88	0.97	0.87
δ ¹³ C (VPDB), ‰	–25.3	–25.1	–26.6	–25.5	–22.3	–22.6	–22.5	–22.4
ОВ _{тер} , %	71	69	93	74	21	27	26	23
Fe, %	4.84	4.57	2.69	3.69	5.04	5.24	4.55	4.53
Mn	0.09	0.06	0.05	0.06	0.60	0.61	0.94	0.37
P	0.10	0.12	0.07	0.08	0.11	0.12	0.10	0.11
Si	28.04	29.01	32.28	29.68	26.81	27.11	27.28	28.44
Al	8.91	8.63	7.09	7.73	8.75	8.49	7.60	7.44
Sc, г/г	15.33	14.14	9.56	12.39	16.16	15.37	14.69	13.70
Y	22.26	23.00	21.2	23	20.95	18.95	17.01	18.68
La	42.09	42.94	36.99	38.60	38.97	34.96	26.16	30.95
Ce	85.90	87.69	83.19	87.43	79.56	71.12	53.28	62.77
Pr	9.21	9.45	8.77	9.21	8.32	7.60	6.107	6.972
Nd	33.45	34.32	33.45	35.28	31.15	28.18	24.47	27.78
Sm	6.53	6.69	6.38	6.78	6.02	5.61	5.029	5.492
Eu	1.28	1.33	1.35	1.47	1.22	1.16	1.010	1.113
Gd	5.30	5.41	5.61	6.09	5.06	4.76	4.636	5.296
Tb	0.83	0.82	0.73	0.83	0.78	0.74	0.600	0.678
Dy	4.41	4.42	4.03	4.44	4.28	4.03	3.109	3.431
Ho	0.87	0.86	0.79	0.85	0.84	0.77	0.635	0.703
Er	2.51	2.60	2.31	2.49	2.48	2.22	1.737	2.026
Tm	0.37	0.36	0.34	0.36	0.36	0.30	0.258	0.285
Yb	2.41	2.51	2.18	2.40	2.42	2.24	1.849	2.049
Lu	0.36	0.36	0.33	0.36	0.34	0.32	0.263	0.286
ΣРЗЭ	195.52	199.76	186.45	196.59	181.81	164.01	129.14	149.83
ЛРЗЭ/ТРЗЭ, б.в.	1.55	1.56	1.60	1.54	1.46	1.46	1.43	1.47
Ce _{ан}	0.95	0.95	1.01	1.01	0.96	0.95	0.92	0.93
Eu _{ан}	0.95	0.97	0.99	1.00	0.97	0.99	0.92	0.91

Примечание. б.в. – безразмерная величина.

муле $ОВ_{тер} = 100 \times (\delta^{13}C_{обр} - \delta^{13}C_{мор}) / (\delta^{13}C_{тер} - \delta^{13}C_{мор})$, при этом за реперные брались значения изотопного состава углерода морского ОВ $\delta^{13}C_{мор} = -21\text{‰}$ и терригенного ОВ $\delta^{13}C_{тер} = -27\text{‰}$ [12]. Генетические построения по данным о содержании в ЖМО РЗЭ выполнялись с использованием диаграмм М. Бау [3].

РЕЗУЛЬТАТЫ

ЖМО ЮЗ-района ВСМ представляют собой слабожелезные ходы илоедов (рис. 2 а; табл. 1).

Железо содержится в них в количестве 9.19%, марганец – 0.16%, фосфор – 1.01%, отношение Mn/Fe – 0.02 (здесь и далее по тексту приводятся средние значения). Содержание скандия – 9.44 г/т, иттрия – 22.51 г/т; ΣРЗЭ – 145.78 г/т, ЛРЗЭ/ТРЗЭ – 1.35. ЖМО СЗ-района отличаются большим разнообразием: чисто железистые разности уступают место железистым и железомарганцевым (табл. 1); кроме биоморфоз, которые формируются не только по ходам илоедов, но и по другим органическим остаткам, встречаются корки, иногда довольно мощные, а также дискоидальные кон-

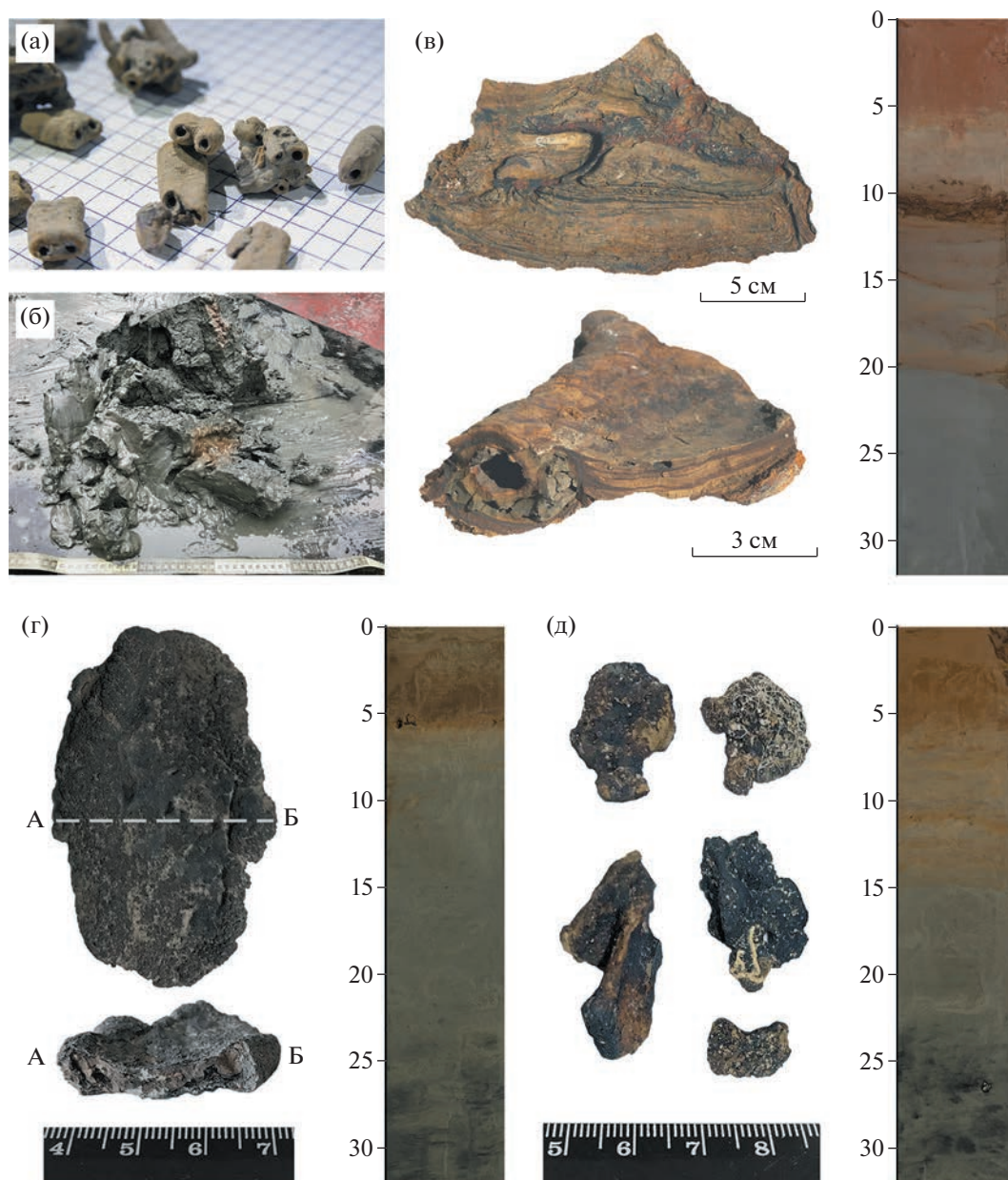


Рис. 2. Общий вид ЖМО и донных осадков ВСМ. *а, б* – ожезненные ходы илоедов с вмещающим осадком, ст. LV83-36; *в* – мощная грубослойная железистая корка (вид сверху, сбоку) и верхняя часть осадочного разреза, ст. LV77-30; *г* – дискоидальная железомарганцевая конкреция (общий вид, вид по линии разлома А–Б) и верхняя часть осадочного разреза, ст. LV90-4; *д* – тонкие железистые корочки и верхняя часть осадочного разреза, ст. LV90-6. Все размеры указаны в сантиметрах, размерная сетка на рис. 2 а – 5 × 5 мм.

креции (рис. 2 в–д). Они заключают в себе 10.34% железа, 4.75% марганца и 0.56% фосфора, отношение Mn/Fe составляет 0.43. Скандий присутствует в количестве 8.13 г/т, иттрий – 23.43 г/т; ΣРЗЭ – 120.28 г/т, ЛРЗЭ/ТРЗЭ – 1.11. Для всех изученных образцов ЖМО характерно слоистое строение.

При сопоставлении химического состава ЖМО ЮЗ- и СЗ-районов ВСМ прежде всего видно, что ЖМО СЗ-района содержат несколько

больше железа и намного больше марганца, но меньше фосфора и РЗЭ (табл. 1). К тому же ЖМО СЗ-района отличаются более выраженной отрицательной аномалией церия и более существенным подъемом в области средних РЗЭ на фоне практически равного соотношения легких и тяжелых РЗЭ (рис. 3 а). Показательны составы РЗЭ, полученные для ожезненного хода илоеда со ст. LV83-38 как характерного морфологического типа ЖМО ЮЗ-района, а также железистой кор-

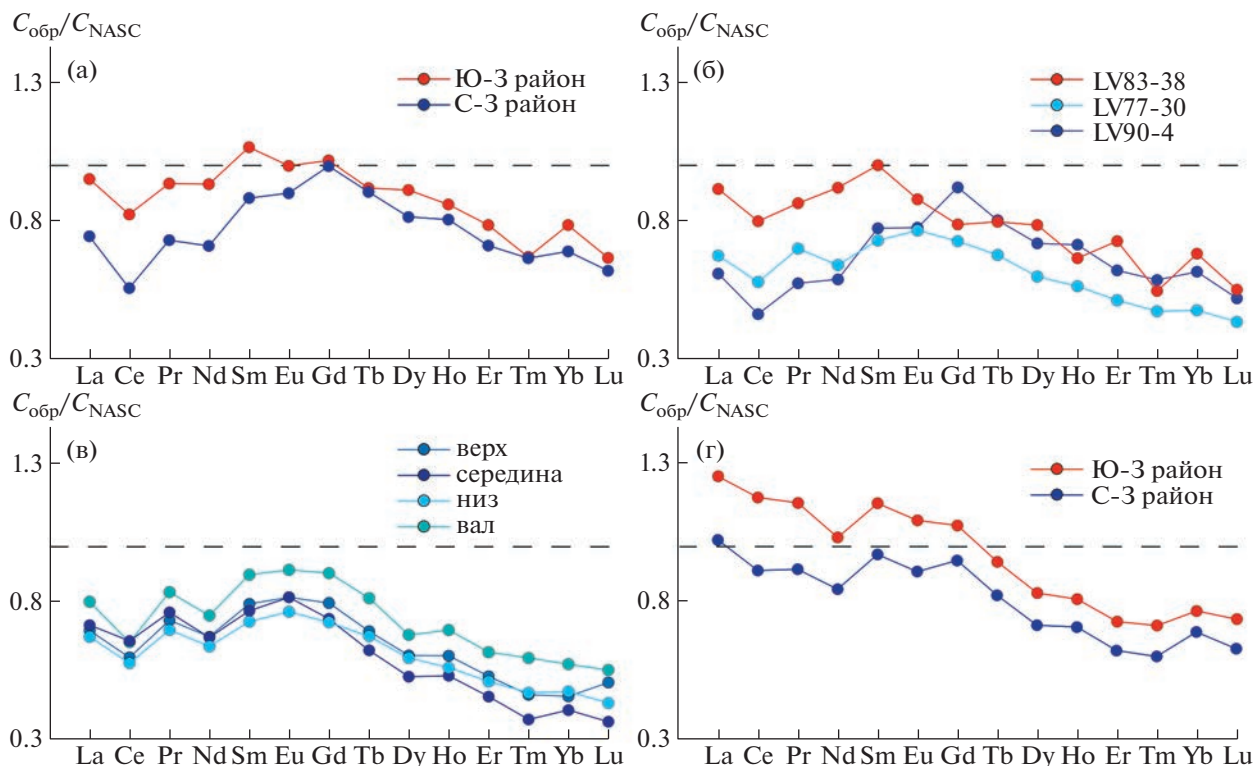


Рис. 3. NASC-нормализованный состав РЗЭ ЖМО и донных осадков ВСМ. а – средний состав ЖМО; б – состав ЖМО разных морфотипов (ст. LV83-38: ожеженный ход илоода; ст. LV77-30: мощная грубослоистая железистая корка; ст. LV90-4: дискоидальная железомарганцевая конкреция); в – локальный и валовой состав мощной грубослоистой железистой корки, ст. LV77-30; г – средний состав осадков. Пунктирной линией отмечено значение $C_{обп}/C_{NASC} = 1$.

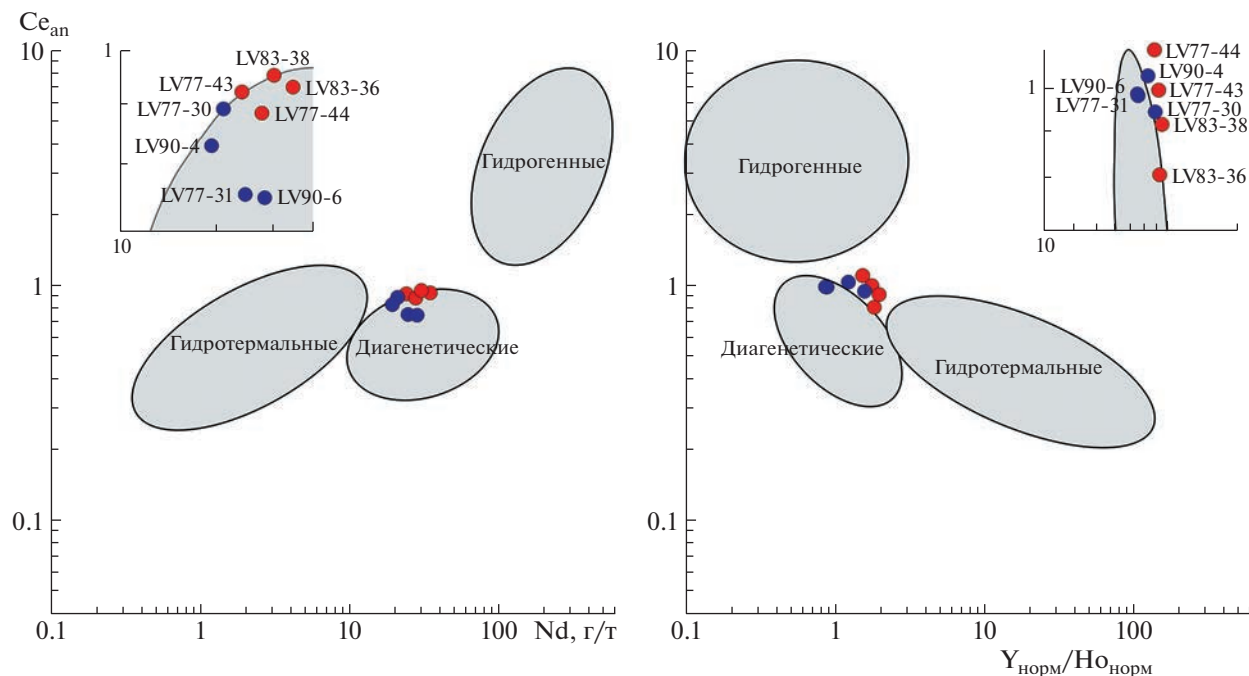


Рис. 4. Положение ЖМО ВСМ относительно полей разных генетических типов ЖМО океана на диаграммах М. Бай [3] в общем и укрупненном виде. Красные кружки – ЮЗ-район, синие – СЗ-район. Краткая характеристика образцов дана в примечании к табл. 1.

ки со ст. LV77-30 и дискоидальной железомарганцевой конкреции со ст. LV90-4, представляющих морфологические типы ЖМО СЗ-района (рис. 3 б). При изучении химического состава отдельных частей мощной грубослоистой железистой корки со ст. LV77-30 (общая мощность — до 4–5 см, мощность слойков — около 1 мм) отмечены те же тенденции, что и в валовых пробах ЖМО СЗ-района с некоторыми вариациями в значениях (табл. 1, рис. 3 в).

Осадки ЮЗ-района имеют преимущественно серую окраску (восстановленные) и пелито-алевритовый состав; они полужидкие, мягкие и пластичные, со следами биотурбации (рис. 2 б). Осадки СЗ-района при практически аналогичных плотностно-влажностных характеристиках и гранулометрическом составе имеют коричневую окраску (окисленные). В осадочных разрезах на контакте слоев коричневого и серого цвета фиксируются прослойки диагенетически измененных уплотненных темно-коричневых либо охристо-оранжевых осадков (рис. 2 в–д). По сравнению с ЖМО осадки заключают в себе мало железа и ничтожно мало марганца, но характеризуются более высоким общим содержанием РЗЭ, причем ярче перечисленные черты проявлены в осадках ЮЗ-района (табл. 2). В составе РЗЭ осадков легкие РЗЭ преобладают над тяжелыми, величина Se_{an} близка к единице (особенно характерно для осадков ЮЗ-района), наблюдается некоторый подъем в области средних РЗЭ (особенно характерно для осадков СЗ-района) (рис. 3 г). Осадки ЮЗ-района содержат 0.84% $C_{орг}$, генезис ОВ смешанный с резким преобладанием терригенной составляющей (табл. 2). В осадках СЗ-района содержание $C_{орг}$ несколько выше — 0.90%; генезис ОВ также смешанный, но преобладает морская составляющая.

ОБСУЖДЕНИЕ И ВЫВОДЫ

Тип раннего диагенеза в океане определяется соотношением окислителей и восстановителей, зависит от содержания и состава ОВ, скорости седиментации (определяет доступность окислителей) и сопровождается микробиологической активностью. В диагенезе участвует только реакционноспособная часть РЗЭ (максимум подвижных форм имеют средние РЗЭ), которая связана прежде всего с железом; церий демонстрирует специфическое поведение, сходное с поведением марганца; контролирующими процессами являются соосаждение марганца с церием и сорбция реакционноспособной части РЗЭ на оксигидроксидах железа [2]. Все это находит отражение в результатах настоящего исследования.

ЮЗ-район ВСМ, ввиду близости к суше (континентальной, островной), получает обильное питание минеральным и органическим веще-

ством терригенного происхождения [7, 8, 13–15]; скорость седиментации составляет порядка 0.17 см/год [9] (рис. 1). Поставка идет в основном за счет (термо)абразии берегов и с речным стоком. Среди рек главными поставщиками являются Индигирка и Лена, последняя — за счет следующего с запада на восток вдольберегового течения (рис. 1). Ранее показано [16, 17], что, во-первых, осадки ЮЗ-района обогащены РЗЭ ($SPЗЭ$ — до 210 г/т), во-вторых — в нормализованном виде состав РЗЭ подобен составу взвеси р. Лены и терригенных осадков океана в целом с типичным обогащением легкими РЗЭ и близкой к единице величиной Se_{an} (подтверждается данными настоящего исследования; табл. 2, рис. 3 г). Содержание $C_{орг}$ в осадках ЮЗ-района варьирует от 0.50 до 1.41% [9, 14, 16, 18] (значения, полученные в настоящем исследовании, входят в этот интервал; табл. 2). Скорость накопления (захоронения) $C_{орг}$ может достигать 3.5–6 мг/(см² год) [9, 15]. Ввиду мелководности и ледовитости моря, трансформация ОВ имеет выраженный сезонный характер и происходит в основном на поверхности осадков и в их верхнем слое [13, 14]. В ЮЗ-районе на окисление ОВ, особенно в летний период, расходуется почти весь кислород иловых (поровых) вод. Аэрация осадков идет локально за счет биотурбации. По ходам илоедов в процессе субокислительного диагенеза формируются биоморфозы — слабозелезистые ЖМО с тонкослоистым строением (табл. 1; рис. 2 а, 4). Вместе с двухвалентным железом (Fe^{2+}) к зонам относительного обогащения кислородом (стенки ходов) из восстановленных осадков поступает реакционноспособная часть РЗЭ (в основном средние РЗЭ) и затем сорбируется на новообразованных оксигидроксидах железа (Fe^{3+}) [2]. На оксигидроксидах железа сорбируется и фосфат-ион иловых вод, что, как известно, ведет к дополнительной аккумуляции РЗЭ [2]. Количество фосфора в ЖМО до 15 раз превышает его количество в осадках (табл. 1, 2), что указывает на мобильность элемента и его вовлеченность в диагенетические преобразования осадков. Марганец и близкий ему по свойствам церий более подвижны, чем железо, фосфор или средние РЗЭ, и поэтому в субокислительном диагенезе фактически не участвуют [2], что видно по слабоконтрастному распределению марганца в верхней части осадочной толщи [9] и объясняет обедненность ЖМО ЮЗ-района марганцем и церием ($Se_{an} < 1$) (табл. 1, рис. 3 а, б). Нереакционноспособная часть РЗЭ (в основном легкие и тяжелые РЗЭ, а также иттрий, скандий) попадает в ЖМО с частицами осадков и, естественно, повторяет их состав. Обломочная часть осадков представлена в основном полевыми шпатами и кварцем, глинистая — минералами хлорит-иллитовой ассоциации [18]. Содержащиеся в осадках мине-

ралы РЗЭ относятся к аксессуарным и представлены преимущественно монацитом-(Се); в качестве изоморфной примеси РЗЭ содержатся также в тяжелых обломочных минералах, на что указывает статистически значимая связь РЗЭ с Zr, Nb, Hf, Th, Ti [16]. Таким образом, общее содержание и состав РЗЭ в ЖМО складываются из соотношения рудной (диагенетической) и нерудной (терригенной) составляющих. Тот факт, что содержание РЗЭ в ЖМО ЮЗ-района (145.78 г/т) ощутимо ниже, чем в осадках (табл. 1, 2), объясняется высокой скоростью седиментации и, соответственно, вялотекущим характером диагенеза. Подобная картина описана ранее для ЖМО ЮВ-части моря Лаптевых [19].

В СЗ-районе ВСМ влияние терригенного стока ослабевает, скорость седиментации падает до 0.077 см/год [9] (рис. 1). Содержание РЗЭ в осадках также снижается [16, 17], чего нельзя сказать о $C_{\text{орг}}$, поскольку уменьшение доли терригенного ОВ компенсируется активным продуцированием и поставкой в осадки морского (планктогенного) ОВ [9, 14–16, 18] (обе эти черты вещественного состава подтверждаются результатами настоящего исследования; табл. 2). $C_{\text{орг}}$ накапливается медленнее, чем в ЮЗ-районе, со скоростью не более 2–3 мг/(см² год) [9, 15]. В итоге в СЗ-районе создаются благоприятные условия для диагенеза, мощность окисленного слоя увеличивается до 5–7 см (рис. 2), распределение редокс-чувствительных элементов в верхней части осадочного разреза становится более контрастным [9]. В ЖМО растут содержание марганца и доля рудной (диагенетической) части в целом, при этом общее содержание РЗЭ убывает (табл. 1). Как и в других районах океана [2], непосредственно в окисленном слое формируются железомарганцевые ЖМО, на границе окисленных и восстановленных осадков – железистые. Тенденции в распределении РЗЭ, связанные с их реакционноспособными формами и слабо проявленные в ЖМО ЮЗ-района ВСМ, начинают проступать в СЗ-районе отчетливее (табл. 1, рис. 3). Различия в наших и опубликованных [5] данных по железомарганцевым конкрециям (прежде всего $\text{Ce}_{\text{ан}}$) объясняются, очевидно, глубиной залегания конкреций в осадках. Наши данные касаются конкреций дискоидального типа, опубликованные – сфероидального. Первые, как и плоские стяжения, формируются близко к границе восстановленных и окисленных осадков, вторые – всегда выше этой границы в окисленных осадках [20]. В отличие от сфероидальных конкреций, все дискоидальные конкреции, а также плоские стяжения обеднены церием [2].

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (проект 21-17-00081). Экспедиционные работы поддержаны Минобрнауки России (тема 121021700342-9) и Национальным фондом естественных наук Китая (гранты U160641, 41420104005, 42076074).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hein J.R., Mizell K., Koschinsky A., Conrad T.A. // *Ore Geology Reviews*. 2013. V. 51. P. 1–14.
2. Дубинин А.В. Геохимия редкоземельных элементов в океане. М.: Наука, 2006. 360 с.
3. Bau M., Schmidt K., Koschinsky A., et al. // *Chemical Geology*. 2014. V. 381. P. 1–9.
4. Батурин Г.Н., Дубинчук Г.Н. // *ДАН*. 2011. Т. 440. № 1. С. 93–99.
5. Батурин Г.Н., Дубинчук Г.Н., Овсянников А.А., Рашидов В.А. // *Океанология*. 2017. Т. 57. № 5. С. 782–790.
6. Батурин Г.Н. // *Литология и полезные ископаемые*. 2019. № 5. С. 404–417.
7. Lantuit H., Overduin P.P., Couture N., et al. // *Estuaries and Coasts*. 2012. V. 35. № 2. P. 383–400.
8. Чернякова А.М. Восточно-Сибирское море // Большая российская энциклопедия. Электронная версия. 2018. <https://bigenc.ru/geography/text/5287994>. Дата обращения: 12.08.2022.
9. Li L., Liu Y., Wang X., et al. // *Marine Geology*. 2020. V. 429. 106309.
10. Зарубина Н.В., Блохин М.Г., Михайлик П.Е., Сегренев А.С. // *Стандартные образцы*. 2014. № 3. С. 33–44.
11. Gromet L.P., Haskin L.A., Korotev R.L., Dymek R.F. // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1984. V. 48. № 12. P. 2469–2482.
12. Walsh J.J., McRoy C.P., Coachman L.K., et al. // *Progress in Oceanography*. 1989. V. 22. № 4. P. 277–359.
13. Залогин Б.С., Косарев А.Н. Моря. М.: Мысль, 1999. 399 с.
14. Ветров А.А., Семилетов И.П., Дударев О.В. и др. // *Геохимия*. 2008. № 2. С. 183–195.
15. Vonk J.E., Sánchez-García L., van Dongen B.E., et al. // *Nature*. 2012. V. 489. P. 137–140.
16. Astakhov A.S., Sattarova V.V., Shi X., et al. // *Polar Science*. 2019. V. 20. Part 2. P. 148–159.
17. Севастьянов В.С., Кузнецова О.В., Федулов В.С. и др. // *Геохимия*. 2020. Т. 65. № 12. С. 1167–1175.
18. Мирошников А.Ю., Флинт М.В., Асадуллин Э.Э. и др. // *Океанология*. 2020. Т. 60. № 4. С. 595–610.
19. Колесник О.Н., Колесник А.Н., Жэнь С. и др. // *ДАН. Науки о Земле*. 2021. Т. 497. № 1. С. 37–43.
20. Ingri J., Pontér C. // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1987. V. 51. № 1. P. 155–161.

RARE EARTH ELEMENT CONTENTS AND COMPOSITIONS IN FERROMANGANESE FORMATIONS OF THE EAST SIBERIAN SEA: A RESPONSE TO RECENT SEDIMENTATION AND DIAGENESIS CONDITIONS

O. N. Kolesnik^{a,#}, A. N. Kolesnik^a, A. S. Astakhov^a, S. A. Selutin^a, Xiangwen Ren^b, and Xuefa Shi^b

^a*V.I. Il'ichev Pacific Oceanological Institute, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, Vladivostok, Russian Federation*

^b*First Institute of Oceanography, Ministry of Natural Resources, Qingdao, People's Republic of China*

[#]*E-mail: kolesnik_o@poi.dvo.ru*

Presented by Academician of the RAS G.I. Dolgikh August 24, 2022

The distribution of rare earth elements (REEs) has been studied for the first time in different morphotypes of ferromanganese formations (FMFs) from the East Siberian Sea, namely, ferruginous and ferromanganese crusts, discoid nodules, and biomorphoses. The FMFs were formed at different distances from the land and, accordingly, from the main sources of sedimentary material during (sub)oxic diagenesis. Seaward, with an increase in the oxidation of sediments, primarily because of reducing sedimentation rates, FMFs, against a rising manganese content in them (Mn from 0.09% to 12.34%, Mn/Fe from 0.01 to 1.15), show a decrease in the total REE content (Σ REE from 166.90 ppm to 96.86 ppm), depletion in cerium (Cean from 0.90 to 0.71), and enrichment with middle REEs. Due to the rapid growth of FMFs, which should be faster than sedimentation rates, reactive REE species do not have time to accumulate; therefore, REE total content in FMFs is everywhere lower than in sediments.

Keywords: ferromanganese formations, rare earth elements, East Siberian Sea, terrigenous runoff, diagenesis