УДК 551.313

МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ ОСАДКОВ ПРИЛИВНОЙ ЗОНЫ ПОБЕРЕЖЬЯ ГАЙАНЫ (ЮЖНАЯ АМЕРИКА)

К.А. Новоселов, Е.В. Белогуб, Е.Е. Паленова, И.А. Блинов

Институт минералогии УрО РАН, 456317, Россия, г. Миасс, Ильменский заповедник; const31@yandex.ru

MINERAL COMPOSITION OF SEDIMENTS OF TIDAL ZONE OF GUYANA, SOUTH AMERICA

K.A. Novoselov, E.V. Belogub, E.E. Palenova, I.A. Blinov

Institute of Mineralogy UB RAS, 456317, Russia, Miass, Ilmen State Reserve; const31@yandex.ru

Изучен минеральный состав грязевого гало побережья Гайаны. В составе глинистых осадков литоральной зоны абсолютно преобладают терригенные кварц и полевые шпаты. Также присутствуют терригенный и органогенный кальцит, в переменных количествах – каолинит, гидратированные слюды, смектиты. Среди акцессорных минералов установлены аутигенные пирит, карбонаты Fe и Mn, гётит, единичные зёрна магнетита и халькопирита. Рассмотрены различные источники вещества для формирования осадков.

Илл. 4. Табл. 2. Библ. 18.

Ключевые слова: Гайана, литоральная зона, диагенез, кутнагорит, эстуарий, Амазонка, Демерара.

The mineral composition of the mud halo of the Guyana coast is studied. Terrigenous quartz and feldspars are totally dominant in pelitic sediments of the littoral zone accompanied by terrigenous and organic calcite, variable amount of kaolinite, hydrated micas, and smectites. Authigenic accessory minerals include pyrite, Fe-Mn carbonates, goethite, single grains of magnetite and chalcopyrite. Various provenances are considered for the formation of sediments.

Figures 4. Tables 2. References 18.

Key words: Guyana, littoral zone, diagenesis, estuary, Amazon, Demerara.

«Посмотрев вниз через борт судна, мы увидели нечто загадочное. По одну сторону вода была чистая, синяя, с переливчатым блеском... По другую сторону, за полосой пены, простиралось тёмно-бурое пятно густой, как смола, жидкости, которая словно медленно кипела, вздуваясь из глубины...»

Айвен Т. Сандерсон «Карибские сокровища»

Введение

Граница континентов и океанов, где происходит смешение речных и морских вод, является важным геохимическим барьером планетарного масштаба. Здесь в результате разнообразных процессов (коагуляция и флоккуляция, сорбция, биологические процессы и пр.) происходит осаждение более 90 % взвешенного материала (17.05 млрд. т) и 20–40 % растворённых в речной воде солей, сносимых с континента речными и метеорными водами (Лисицын, 1994; Гордеев, Лисицын, 2014).

Прекрасным примером такого, по определению А.П. Лисицына (1994), «маргинального фильтра» является грязевая полоса вдоль атлантического побережья северной части Южной Америки, от устья р. Амазонки на юге до р. Ориноко на севере. Ширина этой полосы достигает 20–40 км. Помимо этих гигантских рек (Амазонка дренирует территорию общей площадью 7 050 000 км²) здесь в Атлантику впадают такие крупные реки как Демерара, Эссекибо, Суринам и др. Вместе они несут колоссальные количества осадочного материала, который и ответственен за формирование грязевого гало.

В статье рассматривается состав грязевого осадка района г. Джорджтаун (Гайана) возле устья р. Демерара. Работа связана с решением проблемы образования железо-марганцевых отложений, ассоциирующих с прибрежно-морскими осадочными породами. Этот вопрос, хотя и имеет длительную историю изучения (Страхов, 1948; Варенцов, Формозова, 1962; Страхов и др., 1968; Kimberley, 1989; Маупаrd, 2014 и др.), остаётся во многом дискуссионным.

Материалы и методы исследования

Материал для изучения отбирался в приливноотливной зоне во время отлива в приповерхностных горизонтах осадка. Точка «dem» локализована непосредственно в устье р. Демерара, точка «coast» – в двух километрах восточнее на побережье (рис. 1). Пробы coast 1, 2, 3 представляют собой образцы прибрежных песков, отобранные с поверхности песчаной косы и с глубины около 20 см от поверхности. Пробы coast 4, 5 – образцы тонкой иловой фракции, отобранные на удалении от берега около 15 м, вблизи линии отливной зоны (см. рис. 1).

Пробы были изучены методами рентгенофазового (Shimadzu XRD-6000, CuKα излучение с монохроматором) и рентгенофлюоресцентного (Innov_X-alfa) анализа. Далее из них был получен тяжёлый концентрат путём осторожной отмывки в воде с доводкой в бромоформе (2.9 г/см³). Из концентратов изготовлены полированные препараты для изучения в отражённом свете и под электронным микроскопом (VEGA3 TESCAN с ЭДА).

Результаты работ

Гранулометрически пробы coast 1, 2 и 3 представлены тонким песком; пробы dem 1, coast 4 и соаst 5 представляют собой глинистую массу. В небольшом количестве все пробы содержат осколки раковин. В минеральном составе проб абсолютно преобладают кварц и полевые шпаты (рис. 2, табл. 1). Также присутствуют кальцит, в переменных количествах – каолинит, гидратированные слюды, смектиты. Среди акцессорных минералов установлены пирит, карбонаты Fe-Mn, гётит, еди-



Рис. 1. Побережье Гайаны в районе впадения рек Демерара и Эссекибо в Атлантический океан. Хорошо видна грязевая полоса. Красными точками показаны места опробования. Снимок Google Earth.

Fig. 1. Coast of Guyana in the mouths of the Demerara and Essequibo rivers with evident mud halo. Red points show the sampling areas. Google Earth photo.



Рис. 2. Дифрактограммы проб coast 5 и dem 1. Минералы: кварц (кв), кальцит (ка), смектит (см), альбит (а), слоистые силикаты (сл), каолинит (к).

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of samples coast 5 and dem 1. Minerals: quartz (κ B), calcite (κ a), smectite (cM), albite (a), layered silicates (c π), kaolinite (κ).

ничные зёрна магнетита и халькопирита. В отличие от проб прибрежной зоны, в грязевом осадке р. Демерара (проба dem 1) преобладают кварц и кальцит; альбит имеет резко подчинённое значение. Сумма слоистых силикатов не превышает ~20 мас. %.

Рентгенофлюоресцентный анализ проб зафиксировал Cu, Zn, Pb и As (см. табл. 1); концентрации

Таблица 1

Результаты рентгенофлюоресцентного и рентгенофазового анализа осадков

Table 1

N₂	Fe	Ti	Cu	Zn	Pb	As	Zr	Mn	Sr	Rb	Минороди и ий состор	
пробы	мас. %		ppm							минеральный состав		
coast1	3.40	0.20	42.0	77.0	18	_	103	275	76.0	31.0	Кв >> КПШ > Аб>> слюда (следы)	
coast2	3.30	0.30	50.0	58.0	_	26.0	240	295	75.0	31.0	Кв >> Аб >> КПШ >> слюда (следы) >> Каол (следы)	
coast3	3.80	0.20	206	57.0	17	23.0	184	481	76.0	25.0	Кв >> КПШ > Аб > Ка >> слюда (следы)	
coast4	4.30	0.60	_	95.0	25	29.0	388	699	117	91.0	Кв >> Аб > КПШ > Каол > хлорит (смектит) > Илл	
coast5	5.80	0.70	50.0	136	26	27.0	150	725	132	136	Кв >> Аб > КПШ > Каол > смектит неупорядоченный > Илл > Ка	
dem1	3.80	0.20	_	61.0	_	32.0	125	881	194	22.0	Кв, Ка >> Ab > слоистые >> кристобалит (следы)	

Results of XRF and XRD analyses of sediments

Примечание. Прочерк – ниже предела обнаружения. Кв – кварц, КПШ – калиевый полевой шпат, Аб – альбит, Каол – каолинит, Илл – иллит, Ка – кальцит.

Note. Dash – below detection limit. Кв – quartz, КПШ – potassium feldspar, Аб – albite, Каол – kaolinite, Илл – illite, Ка – calcite.

Mn достигают 881 г/т, Ti – 0.66 мас. %. При этом глинистые породы проб dem 1, coast 4 и coast 5, по сравнению с песками, обогащены Mn, Fe, Ti, Sr, Rb и, отчасти, Zn. Отчётливые отличия между пробами глинистых пород побережья и эстуария не отмечены.

Пирит является преобладающим сульфидным минералом. Для него характерны биоморфные текстуры (рис. 3): сгустки фрамбоидального пирита замещают фрагменты растений трубчатой формы, иногда – раковины фораминифер. Пирит часто цементируется лимонитом. Зернистый пирит встречается относительно редко.

Карбонаты в составе тяжёлого концентрата образуют конкреции размером до 100 мкм (рис. 4). По соотношению главных катионов присутствуют карбонаты Fe (31.59–44.88 мас. % FeO) и Mn (35.02–42.66 мас. % MnO) (табл. 2, см. рис. 4). Содержания CaO составляют 3.00-17.42 мас. %. Состав карбонатов характеризуется неструктурными примесями SiO₂, Al₂O₃ и K₂O (см. табл. 2), которые объясняются, скорее всего, тонкими вростками филлосиликатов. В железистом карбонате обычны примеси P₂O₅ и SO₃. Как в отражённом свете, так и в отражённых электронах наблюдается радиально-лучистое и концентрически-зональное строение агрегатов. В конкрециях марганцевого карбоната внешняя зона обогащена Fe.



Рис. 3. Форма пирита: А, Б – замещённые пиритом растительные остатки; В – пиритизированная раковина фораминиферы; Г – сгусток фрамбоидов пирита. Отражённый свет (А, В), изображение BSE (Б, Г).

Fig. 3. Pyrite forms: A, \mathbb{B} – plant relics replaced by pyrite; \mathbb{B} – foraminifera replaced by pyrite; Γ – globule composed of pyrite framboids. Reflected light (A, B), BSE images (\mathbb{B} , Γ).

Окси-гидроксиды железа являются обычным компонентом концентратов. Они образуют землистые агрегаты, каймы вокруг карбонатных конкреций, а также сложные биоморфные скопления.



Рис. 4. Карбонатные микроконкреции из прибрежных грязей: А – в отражённом свете, брикет тяжёлого концентрата: вверху – без анализатора, внизу – с анализатором. Б – химический состав: 1 – coast 5; 2 – dem 1; 3 – Панамский залив (Pedersen, Price, 1982); 4 – залив Лох-Файн, Шотландия (Calvert, Price, 1970); 5 – впадина Готланд, Балтийское море (Burke, Kemp, 2002).

Fig. 4. Carbonate micronodules from the coastal mud: A – reflected light, heavy concentrate briquette: top – without analyzer, bottom – with analyzer. B – chemical composition: 1 – coast 5; 2 – dem 1; 3 – Panama basin (Pedersen, Price, 1982); 4 – Loch Fyne Bay, Scotland (Calvert, Price, 1970); 5 – Gotland Depression, Baltic Sea (Burke, Kemp, 2002).

Таблица 2

Химический соста	в карбонатов	(мас.	%)
------------------	--------------	-------	----

Table 2

Chemical composition of carbonates (wt. %)											<i>10010 2</i>
№ п.п.	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	MnO	FeO	P_2O_5	SO ₃	Сумма
Coast											
1	0.10	1.96	2.33	3.76	0.13	8.68	42.66	1.7	-	-	61.32
2	-	3.43	-	-	-	16.44	36.64	0.34	-	-	56.85
3	-	1.38	2.33	6.49	0.23	8.23	3.58	31.59	1.76	1.65	57.24
4	-	2.63	0.30	1.52		9.52	1.79	40.19	1.97	2.30	60.22
5	-	1.24	2.67	6.87	0.21	3.00	1.64	44.88	3.33	3.70	67.54
Dem 1											
6	-	3.47	-	_	-	17.42	35.02	1.18	-	-	57.09
7	-	1.98	-	-	_	8.98	39.75	6.32	_	_	57.03

В пробе dem 1 карбонатные конкреции в значительной мере замещены лимонитом. В составе лимонита электронно-микроскопическим анализом фиксируются примеси MnO (до 1.08 мас. %), P_2O_5 (до 2.82 мас. %), SO_3 (до 1.37 мас. %), а также MgO, SiO₂, Al₂O₃ и CaO.

Обсуждение результатов и выводы

Грязевой ореол вдоль атлантического побережья северной части Южной Америки формируется, в основном, за счёт разгрузки р. Амазонки, что было отмечено ещё в 1832 г. Ч. Лайелем (Layell, 1832). Действительно, вдоль побережья Гайан (Гайаны, Суринама и Французской Гвианы) существует прибрежное Гвианское течение с западным направлением движения. Это течение, имеющее скорость 0.5–1.5 м/сек, играет решающую роль в западном дрифте осадочного материала (Reyne, 1961). Средний дебит р. Амазонки оценивается в 7000 км³/год, что составляет 15 % среднегодового значения всех рек планеты. Твёрдый сток при этом достигает 1 млрд. т (https://ru.wikipedia.org/wiki/ Амазонка). Только 20–40 % стока разгружается в устье Амазонки, и примерно 10⁷ т/год смещается вдоль побережья Южной Америки в сторону Гайан. Разгрузка самой крупной реки Гайаны – Эссекибо, по оценке Д. Эизма и Х. Ван-дер-Марела (Eisma, van der Marel, 1971), составляет всего 5–10 % по сравнению с Амазонкой.

Вариации состава пелитовой фракции осадка, по-видимому, обусловлены локальными обстановками, однако на всём протяжении побережья Гайан преобладающими являются неупорядоченные смектитовые фазы (30-60 %), каолинит (10-30 %), кварц (15-40 %) и полевой шпат (0-6 %) (Eisma, van der Marel, 1971). Полученные нами данные, в целом, согласуются с этими результатами. Второстепенное значение имеют хлорит, гиббсит, лимонит и гематит. Содержание органического углерода в прибрежных грязях Суринама и Гайаны существенно варьирует, составляя в среднем 1-2 %. Наиболее высокие концентрации органики отмечаются в эстуариях; здесь также достигает своих максимальных значений отношение C/N (15–20) (Eisma, van der Marel, 1971).

Источник Fe и Mn, которые фиксируются в составе грязи, вероятно, связан с поверхностным (речным) стоком. Имеющиеся расчёты для р. Амазонки свидетельствуют, что при содержании Fe 3 мг/л река вынесла в Атлантику 1940000 млн т Fe за 176 тыс. лет (Петтиджон, 1981). Преобладающими формами переноса являются взвешенные частицы (Гордеев, 1983). Кроме того, важным источником металлов могут являться грунтовые воды. Следует отметить, что помимо собственно р. Амазонки, под ней существует ещё плохо изученное подземное течение Хамза, дебит которого оценивается всего в 2 % от р. Амазонки (3900 м³/сек.). Хамза разгружается в Атлантике на больших глубинах, и для её вод отмечается высокая солёность (https://ru.wikipedia. org/wiki/Хамза (подземное течение)). Обогащённые солями воды Хамзы могут подниматься в результате апвеллинга и также попадать под влияние Гвианского течения.

Нужно сказать, что формирование железомарганцевых накоплений в верхней плёнке осадков не требует усиленного привноса в бассейн рудных компонентов, специфической палеогеографической обстановки или других особенностей фоновой седиментации (Страхов и др., 1968). Присутствие в анаэробной зоне осадка небольшого количества свежего органического вещества приводит к редукции Fe(III) и Mn(IV), переходу их в раствор и миграции в сторону окисленной зоны. В условиях литорали, где режим аэрации является преобладающим, происходит их осаждение в виде вновь образованных оксидов (гидроксидов), а при активном микробиальном разрушении органического вещества и образовании CO_2 формируются карбонаты Fe и Mn. Последние не являются редкостью в современных морских осадках. Они выявлены в глубоководных отложениях Панамского бассейна (Pedersen, Price, 1982), Галапагосского хребта (Morad, Al-Aasm, 1997), Готландской впадине Балтийского моря (Suess, 1979; Burke, Kemp, 2002). В прибрежных отложениях залива Лох-Файн (Шотландия) Mn фиксируется на глубинах 180– 200 м в виде оксидов и карбонатных конкреций размером до 8 см (Calvert, Price, 1970). Тем не менее, в литоральной зоне карбонаты Fe и Mn не были известны.

Дифференциация Fe и Mn происходит из-за различной кинетики реакций окисления и восстановления для них (Брусницын и др., 2017). Кроме того, Fe предпочтительно связывается в сульфидную форму, что обусловлено присутствием H₂S, образованной при сульфат-редукции. Как видно, эти процессы происходят уже на ранних стадиях образования осадка.

Таким образом, можно констатировать, что действующие прибрежные течения могут контролировать распространение металлоносных осадков за пределами эстуариев, причём взвесь может распространяться на сотни и тысячи километров от устья реки. Специфический режим литоральной зоны (высокая аэрируемость, обилие органики, а также гидродинамический режим, обеспечивающий перемешивание осадков) может привести к накоплению здесь металлоносных отложений.

Благодарности

Авторы признательны руководству ООО «Золотой запас» за содействие в проведении полевых работ, Е. Старовойтову за отбор пробы, А. Масленниковой за консультации, проф. А.И. Брусницыну за замечания и рецензию.

Работа выполнена в рамках госбюджетной темы Института минералогии УрО РАН, проект № АААА-А16-116021010244-О.

Литература

Брусницын А.И., Кулешов В.Н., Перова Е.Н., Зайцев А.Н. (2017) Карбонатные железо-марганцевые метаосадки Собской площади Полярного Урала: условия залегания, состав, генезис. Литология и полезные ископаемые, 3, 1–24.

Варенцов И.М., Формозова Л.Н. (1962) Осадочные руды железа и марганца (Опыт геохимического и формационного исследования) (Труды ГИН, вып. 70). М., Изд-во АН СССР, 175 с.

Гордеев В.В. (1983) Речной сток в океан и черты его геохимии. М., Наука, 160 с.

Гордеев В.В., Лисицын А.П. (2014) Геохимическое взаимодействие пресноводной и морской гидросфер. *Геология и геофизика*, **55**(5–6), 721–744.

Лисицын А.П. (1994) Маргинальный фильтр океанов. *Океанология*, **34**(5), 735–743.

Петтиджон Ф.Дж. (1981) Осадочные породы. М., Недра, 751 с.

Страхов Н.М. (1948) Распределение железа в осадках озёрных и морских водоёмов и факторы, его контролирующие. *Известия АН СССР* (серия геологическая), 4, 3–50.

Страхов Н.М., Штеренберг Л.Е., Калиненко В.В., Тихомирова Е.С. (1968) Геохимия осадочного марганцеворудного процесса. М., Наука, 496 с.

Burke I., Kemp A. (2002) Microfabric analysis of Mncarbonate laminae deposition and Mn-sulfide formation in the Gotland Deep, Baltic Sea. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **66**(9), 1589–1600.

Calvert S.E., Price N.B. (1970) Composition of manganese nodules and manganese carbonates from Loch Fyne, Scotland. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **29**(3), 215–233

Eisma D., van der Marel H.W. (1971) Marine muds along the Guyana coast and their origin from the Amazon basin. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **31**(4), 321–334.

Kimberley M.M. (1989) Exhalative origins of iron formations. *Ore geology reviews*, **5**(1–2), 13–145

Lyell Ch. (1832) Principles of geology: being an attempt to explain the former changes of the earth's surface, by reference to causes now in operation. London, John Murray, 353 p.

Maynard J.B. (2014) Manganiferous sediments, rocks, and ores / *Treatise on Geochemistry* (Ed. Heinrich Holland and Karl Turekian). Elsevier, 327–349.

Morad S., Al-Aasm I.S. (1997) Conditions of rhodochrosite-nodule formation in Neogene-Pleistocene deep-sea sediments: evidence from O, C and Sr isotopes. *Sedimentary Geology*, **114**(1–4), 295–304.

Pedersen T.F., Price N.B. (1982) The geochemistry of manganese carbonate in Panama Basin sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **46**(1), 59–68.

Reyne A. (1961) On the contribition of the Amazon river to accretion of the coast of the Guianas. *Geologie en Mijnbouw*, **40**, 219–226.

Suess E. (1979) Mineral phases formed in anoxic sediments by microbial decomposition of organic matter. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **43**(3), 339–352.

References

Brusnitsyn A.I., Kuleshov V.N., Perova E.N., Zaitsev A.N. (2017) [Ferromanganese carbonate metasediments of the Sob area, Polar Urals: Bedding conditions, composition, and genesis]. *Lithology and mineral resources*, **52**(3), 192–213.

Burke I., Kemp A. (2002) Microfabric analysis of Mncarbonate laminae deposition and Mn-sulfide formation in the Gotland Deep, Baltic Sea. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **66**(9), 1589–1600.

Calvert S.E., Price N.B. (1970) Composition of manganese nodules and manganese carbonates from Loch Fyne, Scotland. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **29**(3), 215–233.

Eisma D., van der Marel H.W. (1971) Marine muds along the Guyana coast and their origin from the Amazon basin. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **31**(4), 321–334.

Gordeev V.V. (1983) [River flow to the ocean and features of its geochemistry]. Moscow, Nauka, 160 p. (in Russian)

Gordeev V.V., Lisitzin A.P. (2014) [Geochemical interaction between the freshwater and marine hydrospheres]. *Russian geology and geophysics*, **55**(5–6), 721–744.

Kimberley M.M. (1989) Exhalative origins of iron formations. *Ore geology reviews*, **5**(1–2), 13–145.

Lisitzyn A.P. (1994) [Marginal filter of the oceans]. *Okeanologia* [*Oceanology*], **34**(5), 735–743 (in Russian)

Lyell Ch. (1832) Principles of geology: being an attempt to explain the former changes of the earth's surface, by reference to causes now in operation. London, John Murray, 353 p.

Maynard J.B. (2014) Manganiferous sediments, rocks, and ores / *Treatise on Geochemistry* (Ed. Heinrich Holland and Karl Turekian). Elsevier, 327–349.

Morad S., Al-Aasm I.S. (1997) Conditions of rhodochrosite-nodule formation in Neogene-Pleistocene deep-sea sediments: evidence from O, C and Sr isotopes. *Sedimentary Geology*, **114**(1–4), 295–304.

Pedersen T.F., Price N.B. (1982) The geochemistry of manganese carbonate in Panama Basin sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **46**(1), 59–68.

Pettijohn F.J. (1975) Sedimentary rocks. Harper & Row Limited, 628 p.

Reyne A. (1961) On the contribition of the Amazon river to accretion of the coast of the Guianas. *Geologie en Mijnbouw*, **40**, 219–226.

Strahov N.M. (1948) [Distribution of Fe in sediments of lacustrine and seawater basins and its controlling factors]. *Izvestia AN SSSR (seriya geologicheskaya) [Izvestiya. Academy of Sciences, geological series]*, **4**, 3–50.

Strahov N.M., Shterenberg L.E., Kalinenko V.V., Tihomirova E.S. (1968) [Geochemistry of sedimentary manganese process]. Moscow, AS USSR, 496 p. (in Russian)

Suess E. (1979) Mineral phases formed in anoxic sediments by microbial decomposition of organic matter. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **43**(3), 339–352.

Varentsov I.M., Formozova L.N. (1962) [Sedimentary Fe and Mn ores (Experience of geochemical and formation study). Transactions of GIS, is. 70]. Moscow, AS USSR, 175 p. (in Russian).

Поступила в редакцию 30 мая 2018 г.