—— МОРСКАЯ ГЕОЛОГИЯ =

УЛК 552.124.4

МИНЕРАЛОГИЯ И ГЕОХИМИЯ КОБАЛЬТОНОСНЫХ МАРГАНЦЕВЫХ КОРОК ГАЙОТОВ ГОВОРОВА И ВУЛКАНОЛОГ МАГЕЛЛАНОВЫХ ГОР ТИХОГО ОКЕАНА

© 2017 г. Г. В. Новиков¹, [М. Е. Мельников]², О. Ю. Богданова¹, А. Н. Дроздова¹, Н. В. Лобус¹

¹Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, Москва, Россия e-mail: gvnovikov@yandex.ru

²ФГУГП ГНЦ "Южморгеология", Геленджик, Россия Поступила в редакцию 23.03.2016 г.

Кобальтоносные марганцевые корки гайотов Говорова и Вулканолог Магеллановых гор Тихого океана являются однотипными и состоят из трех слоев I-1, II, III и "сухаристой" разновидности слоя III. Установлено, что в пределах отдельных слоев корок текстурно-структурные признаки достаточно сходны между собой. Основными рудными минералами корок являются, как правило, плохо окристаллизованные с низкой степенью упорядоченности структуры Fe-вернадит и Мп-фероксигит и содержащийся в меньшем количестве хорошо окристаллизованный и структурно упорядоченный вернадит. Установлено, что катионы рудных (Со, Ni, Cu), редких и редкоземельных металлов концентрируются в рудных минералах корок неравномерно, что указывает на пульсационный характер их поступления в разные геологические эпохи.

DOI: 10.7868/S0030157417050136

ВВЕДЕНИЕ

Среди кобальтоносных марганцевых корок (КМК) Мирового океана основное внимание уделяется тихоокеанским коркам — именно здесь сосредоточены огромные (сотни миллионов тонн) их запасы с промышленно значимыми содержаниями кобальта, никеля, марганца и в меньшей степени меди. Кроме данных металлов промышленную значимость, скорее всего, будут иметь редкоземельные элементы, платиноиды, в первую очередь платина, молибден, содержание которых достаточно стабильно в корках подводных гор Тихого океана.

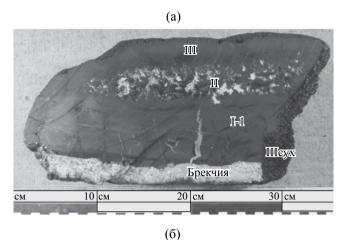
В июле 2015 г. Российской Федерацией был подписан контракт с Международным органом по морскому дну (МОМД) по разведке кобальтомарганцевых корок в пределах Магеллановых гор Тихого океана. В настоящее время (как и в предыдущие годы) ФГУГП ГНЦ "Южморгеология" проводит масштабные поисковые и поисково-оценочные работы на корки с высоким содержанием рудных и попутных металлов. В этом плане необходимо проведение целого комплекса исследований вещественного состава КМК, позволяющего в конечном итоге как приблизиться к познанию природы их образования, так и создать экономически эффективные технологии переработки нового типа минерального сырья.

Целью настоящей статьи является послойное изучение минерального и химического состава корок, распределение катионов металлов в слоях в процессе их роста, что особенно актуально изза очень ограниченного количества имеющихся данных.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами исследований явились кобальтомарганцевые корки гайотов Говорова (ст. 08Д84) и Вулканолог (ст. 09Д12) Магеллановых гор Тихого океана, которые были отобраны во время рейса НИС "Геленджик" в 2014 г. Оба гайота расположены в северной части западной ветви этих гор.

Ст. 08Д84 отработана в северо-восточной части гайота Говорова, на юго-восточном борту (склоне) северо-восточного отрога. Глубина начала драгирования 2651 м. Направление драгирования — вверх по склону перпендикулярно изобатам. Верхняя поверхность корки обладает пологоволнистым мезорельефом. Микрорельеф формирует сочетание пологих бугров диаметром 1.5—2.5 см и мелких ботроидов с диаметром до 0.5 см. Характер поверхности шагреневый, на боковых и нижних поверхностях — шероховатый. В срезе отмечено, что субстратом корки является вулканокластическая порода, представленная плиткой толщиной около 3 см (рис. 1а).



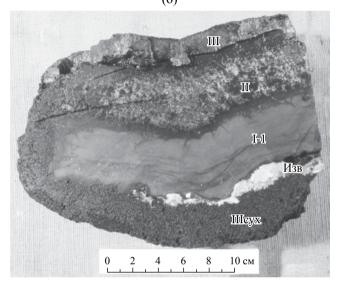


Рис. 1. Строение кобальтоносных марганцевых корок: (а) — на вулканокластите (г. Говорова, обр. 08Д84), (б) — на органогенно-детритовом известняке (г. Вулканолог, обр. 09Д12). Рисунки сделаны на борту судна "Геленджик" М.Е. Мельниковым.

Контакт корки с субстратом четкий, ровный, линия контакта — пологоволнистая.

Ст. 09Д12 отработана на восточном склоне гайота Вулканолог. Глубина начала драгирования 2458 м, направление драгирования — вверх по склону перпендикулярно изобатам. Поверхность корки ровная, слабоволнистая, характер поверхности шагреневый до шероховатого. Корки, в основном представлены рудными плитами, обросшими рудным материалом со всех сторон. В основании разреза отмечаются реликты субстрата, представленные тонкими плитками органогенно-детритового известняка (рис. 1б).

Подготовка КМК к исследованиям осуществлялась в соответствии с [8] и состояла в дроблении, измельчении, ситовании по классам крупности, отмывке каждого класса рудного материала

от пылевидной фракции и его высушивании при комнатной температуре. В экспериментах использовались КМК крупностью 1.0-0.5 и 0.25-0.1 мм.

Изучение текстурно-структурных особенностей корки проводилось под тринокулярным микроскопом Меіјі Тесhnо МТ7100 (Япония). Минеральный состав каждого слоя корки был установлен методом микродифракции электронов на просвечивающем электронном микроскопе Теспаі 12В (Голландия) методом суспензии (анализы выполнены в ФГУП "ВИМС").

Содержания катионов щелочных, щелочноземельных, тяжелых, редких металлов определены методом ААС на приборе Varian — Spectra 220. Определение содержания РЗЭ выполнено методом ИСП-МС на приборе Agilent 7500. Воздушно-сухие пробы (30 мг) растворяли в смеси концентрированных растворов $HCl + H_2O_2$ в течение 3—5 минут при кипячении. Затем раствор отделялся от твердой фазы (терригенная компонента) и к нему добавляли 0.5 мл внутреннего стандарта In/Re (C = 1 мкг/r), после чего раствор доводили до 50 мл деионизованной водой (анализы выполнены в Лаборатории геохимии ИО РАН).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Текстурно-структурные характеристики и минеральный состав кобальтоносных железомарганцевых корок. Изученные с двух разных гайотов корки являются однотипными, трехслойными (I-1, II, III) образованиями и сформированы преимущественно тонкодисперсными рудными агрегатами, состоящими из минералов марганца и железа, находящимися в ультратонком срастании и тесно ассоциирующимися с абиогенным и биогенным нерудным веществом. По биостратиграфическим исследованиям слой I-1 датируется как поздний палеоцен-ранний эоцен, слой II — миоцен и слой III — плиоцен-современность [5—7].

Гайот Говорова, образец 08Д84, (рис. 1а). Слой I-1 залегает в основании разреза. Мощность слоя выдержана и составляет 6.5 см. Массивный черный антрацитоподобный слой, в котором наблюдаются мелкие трещины, заполненные фосфатным веществом, обладает тонкослоистой текстурой. Тонкие марганцевые слойки сложены безжелезистым хорошо окристаллизованным, хорошо структурно упорядоченным вернадитом, особенно в классе крупности 1.0-0.5 мм, и крупнопластинчатым асболан-бузеритом, содержание которого в классе 1.0-0.5 мм составляет ~ 5%, а в классе 0.25-0.1 мм он находится в виде отдельных зерен. Железистая компонента представлена гетитом, который равномерно распределяется по классам крупности.

Выше с отчетливым контактом по смене плотности и строения залегает рыхлый пестроокрашенный слой гиганто-столбчатого строения **слой II**, который имеет достаточно пористую оолитоподобную текстуру. Наблюдется множество каверн (пустот), заполненных светло-бежевым глинистым веществом. Оолиты сложены рудным веществом и имеют тонкослоистую структуру, обусловленную чередованием черных и бурых слойков, состоящих для обоих классов крупности соответственно из плохо упорядоченных Fe-вернадита и Мп-фероксигита, в значительно меньшей степени чешуйками бернессита неупорядоченной структуры. В виде примеси присутствует Fe-X-фаза. Мощность слоя изменяется в пределах 2.5-4.5 см.

Слой III. Поверхность корки черная бугорчатая с вкраплениями бурого цвета. Верхний слой, толщиной до 2.5 см, имеет тонкослоистую структуру. Слои изгибаются, слипаются, наползают друг на друга. Тонкие слои представлены желто-бурыми и черными слоями. Местами слойки образуют мелкие дендриты. Каверны заполнены пелитоморфным охристым веществом. Ажурные тонкослоистые дендриты сложены ассоциацией плохо упорядоченных Fe-вернадита и Mn-фероксигита, характерных для крупного и мелкого классов. В небольшом количестве в слое крупностью 0.25-0.1 мм обнаружен вернадит, представленный ветвистыми плохо окристаллизованными выделениями. Мошность слоя в целом изменяется от 2.0 до 3.2 см.

Боковые и нижняя поверхности плиты покрыты "сухаристой" (мелкопористой) разновидностью слоя III. Мощность бокового слоя изменяется от 1 до 3 см, а нижнего не превышает первых миллиметров. Минеральный состав данного слоя аналогичен слою I-1 и представлен хорошо структурно упорядоченным вернадитом, особенно в классе 1.0-0.5 мм, частицами крупнопластинчатого асболан-бузерита и гетитом.

Гайот Вулканолог, образец 09Д12 (рис. 1б). Слой I-1 характеризуется массивной плотной текстурой и сложен черным антрацитоподобным веществом. Структура тонкослоистая. Тонкие марганцевые слойки сложены в основном плохо и хорошо структурно упорядоченным вернадитом, плохо упорядоченными Fe-вернадитом и Мп-фероксигитом, в меньшем количестве присутствует гетит, в виде примеси — бернессит. Мощность слоя составляет 5 см.

Слой II имеет достаточно рыхлое строение. В слое черное с металлическим блеском вещество образует радиально-дендритовую структуру. Трещины и пустоты между дендритами заполнены желто-бурым веществом. Пустоты заполнены

бежевым глинистым материалом. Дендриты имеют тонкослоистую структуру. Наблюдается чередование слойков, сложенных структурно плохо упорядоченными Fe-вернадитом и Mn-фероксигитом, составляющими основную рудную массу слоя. Мощность слоя изменяется от 3 до 4 см.

Слой III. Поверхность корки достаточно ровная, мелкобугорчатая. Слой толщиной до 2.5 см представлен в верхней части тонкослоистой структурой. Слойки изгибаются, выклиниваются, наползают друг на друга и в нижней части слоя образуют дендритоподобные формы. Часть слойков состоит из бурого, часть - из черного вещества. В кавернах наблюдается фосфатное вещество кремового цвета. Слойки, образующие дендритоподобные формы, сложены Fe-вернадитом разной степени раскристаллизации, в основном слабо окристаллизованной, Мп-фероксигитом, в некоторых слойках обнаружен также плохо упорядоченный бузерит-І и в виде примеси Fe-X-фаза. Перечисленные рудные минералы характерны для обоих классов крупности за исключением последнего, содержащегося во фракции 0.25-0.1 мм. Мощность слоя 2.5-3.0 см.

Боковые и нижние поверхности корки гайота Вулканолог аналогичны корке гайота Говорова и представлены рудным материалом слоя III "сухаристой" разновидности (IIIсух). Слой сильно пористый (поры занимают до 50—70% объема вещества), и сложен однородной рыхлой черной массой, представленной в обоих классах крупности, в основном, плохо упорядоченным вернадитом и частицами асболан-бузерита, в меньшей степени присутствует бузерит-I и бернессит (зерна крупностью 1.0—0.5 мм и 0.25—0.1мм соответственно); в небольших количествах присутствует гетит. Мощность "сухаристого" слоя от 2 см на боковых и до 3 см на нижних поверхностях.

В результате исследований установлено, что текстура, структура, мощность и минеральный состав слоев корок близки, стабильны и однородны. Основными рудными минералами слоев корок являются Fe-вернадит, Мп-фероксигит и вернадит, образовавшиеся в разные геологические эпохи при устойчивых физико-химических параметрах океанской воды. Полученные данные хорошо согласуются с ранее приведенными в [2–4, 6, 12], что позволяет считать изученные корки типичными для Магеллановых гор Тихого океана.

Химический состав корок. Результаты химического анализа слоев корок гайотов Говорова (ст. 08Д84) и Вулканолог (ст. 09Д12) свидетельствуют о стабильном составе рудообразующих (Мп, Fe), рудных (Со, Ni, Cu), редких и редкоземельных

Содержание элементов (масс.%) в железомарганцевых корках гайотов Вулканолог и Говорова

| Mn Fe | | 1.82 | 1.86 | 2.75 | 2.20 | 1.58 | 1.42 | 2.34 | 2.16 | | 1.47 | 1.57 | 1.85 | 1.76 | 1.18 | 1.06 |
|-----------------------|-----------------------|---------|------------|-----------|------------|-----------|------------|-----------|----------|------------------------|------------------------|-------------|-------------|------------|-------------|-------------|
| Y | | 0.024 | 0.021 | 0.019 | 0.026 | 0.014 | 0.014 | 0.012 | 0.013 | | 0.019 | 0.020 | 0.013 | 0.017 | 0.016 | 0.016 |
| La | | 0.034 | 0.030 | 0.022 | 0.027 | 0.023 | 0.022 | 0.022 | 0.022 | | 0.031 | 0.031 0.020 | 0.016 0.013 | 0.018 | 0.024 0.016 | 0.024 0.016 |
| Мо | | 0.058 | 0.055 | 0.048 | 0.041 | 0.044 | 0.037 | 0.041 | 0.039 | | 0.16 0.048 0.031 0.019 | 0.047 | 0.031 | 0.028 | 0.038 | 0.038 |
| Pb | | 0.19 | 0.18 | 0.11 | 0.12 | 0.13 | 0.13 | 0.14 | 0.14 | | 0.16 | 0.16 | 0.09 | 0.09 | 0.14 | 0.14 |
| Ce | | 0.19 | 0.18 | 0.11 | 0.15 | 0.08 | 0.08 | 0.13 | 0.14 | | 0.17 | 0.17 | 0.10 | 0.10 | 0.08 | 0.08 |
| Ba | | 0.26 | 0.30 | 0.15 | 0.17 | 0.12 | 0.11 | 0.14 | 0.14 | | 0.27 | 0.28 | 0.14 | 0.13 | 0.13 | 0.12 |
| Cd ² | | 25 | 26 | 45 | 38 | 32 | 9/ | 44 | 41 | | 21 | 19 | 30 | 30 | 25 | 24 |
| Sr | | 0.16 | 0.16 | 0.11 | 0.12 | 0.12 | 0.12 | 0.12 | 0.12 | | 0.17 | 0.17 | 0.10 | 0.10 | 0.13 | 0.12 |
| Zn | (112 | 0.05 | 0.04 | 0.05 | 0.05 | 0.08 | 0.04 | 0.05 | 90.0 | 4 | 0.05 | 0.05 | 0.04 | 0.05 | 0.05 | 0.04 |
| Cu | ст. 09Д | 0.10 | 0.09 | 0.16 | 0.15 | 0.16 | 0.09 | 0.07 | 0.09 | г. 08Д8 | 0.08 | 0.09 | 0.18 | 0.19 | 0.07 | 0.080 |
| Ņ | нолог, | 0.31 | 0.27 | 0.61 | 0.55 | 0.49 | 0.34 | 0.55 | 0.54 | ова, с 0.21 | 0.21 | 0.23 | 0.44 | 0.43 | 0.26 | 0.25 |
| Со | Вулканолог, ст. 09Д12 | 0.34 | 0.31 | 0.57 | 0.56 | 99.0 | 0.58 | 0.88 | 0.83 | г. Говорова, ст. 08Д84 | 0.20 | 0.22 | 0.42 | 0.40 | 0.41 | 0.35 |
| Mg | ı | 08.0 | 92.0 | 0.89 | 08.0 | 0.79 | 0.75 | 0.85 | 0.85 | ı | 0.83 | 99.0 | 0.75 | 0.78 | 0.75 | 0.81 |
| Ca | | 7.45 | 7.84 | 2.19 | 2.24 | 1.75 | 1.70 | 1.86 | 1.97 | | 10.3 | 10.1 | 1.56 | 1.75 | 1.59 | 1.58 |
| Na | | 1.10 | 1.05 | 1.43 | 1.34 | 1.27 | 1.21 | 1.18 | 1.16 | | 1.03 | 1.03 | 1.44 | 1.41 | 1.24 | 1.20 |
| K | | 0.26 | 0.25 | 0.42 | 0.37 | 0.34 | 0.34 | 0.38 | 0.39 | | 0.24 | 0.23 | 0.51 | 0.50 | 0.30 | 0.31 |
| Fe | | 9.80 | 9.13 | 7.70 | 8.79 | 11.7 | 11.0 | 8.94 | 9.73 | | 10.2 | 9.65 | 8.75 | 8.53 | 13.9 | 14.2 |
| Mn ²⁺ | | 0.43 | 0.38 | 0.54 | 0.45 | 0.44 | 0.35 | 0.51 | 0.51 | | 0.33 | 0.33 | 0.36 | 0.32 | 0.36 | 0.34 |
| $\Sigma Mn^1 Mn^{2+}$ | | 17.9 | 17.0 | 21.2 | 19.4 | 18.5 | 15.6 | 20.9 | 21.0 | | 15.0 | 15.2 | 16.2 | 15.0 | 16.4 | 15.1 |
| Фрак- ция, мм | | 1.0-0.5 | 0.25 - 0.1 | 1.0 - 0.5 | 0.25 - 0.1 | 1.0 - 0.5 | 0.25 - 0.1 | 1.0 - 0.5 | 0.25-0.1 | | 1.0-0.5 | 0.25 - 0.1 | 1.0 - 0.5 | 0.25 - 0.1 | 1.0-0.5 | 0.25 - 0.1 |
| № слоя | | I-1 | | Π | | III | | III | cyx | | I-1 | | Π | | III | |

Примечание. $1 - \sum Mn - c$ уммарное содержание Mn: Mn (IV) $+ Mn^{2+}$; 2 - cодержание Cd дано B r/r.

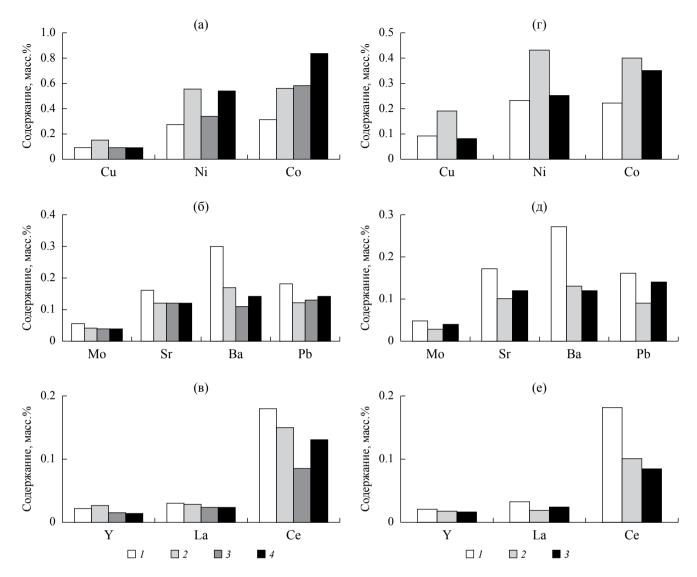


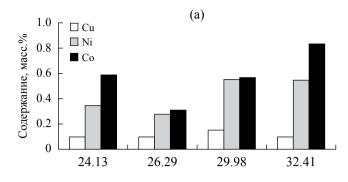
Рис. 2. Содержание катионов металлов в слоях корок г. Вулканолог (а, б, в) и г. Говорова (г, д, е) при крупности зерен 0.25-0.1 мм. I- слой I-1, 2- слой II1, 3- слой III1, 4- слой III2.

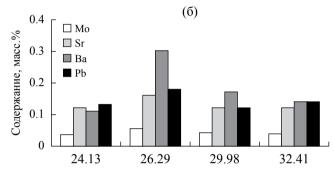
металлов, несмотря на различия в текстурных и структурных особенностях и возрасте их слоев.

В слоях корок обоих гайотов содержание (масс. %) общего марганца (\sum Mn) находится в пределах 15.0—21.0, при этом в слоях корки г. Говорова оно изменяется в узком интервале значений — 15.0—16.4 (таблица). Содержание Fe в этих же слоях корок меньше содержания Mn — 7.70—14.2 масс.% (таблица). Близкие содержания обоих рудообразующих металлов наблюдаются в разных классах крупности корок. Значения марганцевого модуля (Mn/Fe) варьируют в интервале 1.42—2.75, что согласно [1, 13] изученные корки относятся к гидрогенному типу железомарганцевых образований океана.

Для катионов рудных, редких и редкоземельных металлов отмечается различное их распределение в слоях корок. Наименьшее содержание среди рудных металлов в слоях корок обоих гайотов независимо от крупности материала наблюдается у $Cu^{2+} - 0.07 - 0.19$ масс.%, несколько повышенное его содержание отмечается в слое II гайота Говорова (таблица). В целом распределение катионов Cu^{2+} в слоях корок практически одинаковое и не зависит от крупности зерен (рис. 2а, 2г).

Катионы Ni^{2+} неравномерно распределяются в слоях корок. Максимальное их содержание отмечается в слое II корок гайотов Вулканолог и Говорова обоих классов крупности — 0.55-0.61 и 0.43-0.44 масс.% соответственно, и в слое IIIсух корки гайота Вулканолог, в остальных слоях





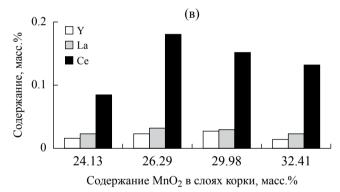


Рис. 3. Содержание катионов металлов в слоях корки г. Вулканолог (обр. 09Д12) в зависимости от содержания в них $\rm MnO_2$ при крупности зерен 0.25-0.1 мм.

корок содержание Ni^{2+} меньше (таблица, рис. 2a, 2r).

Также неравномерно распределяются катионы $\mathrm{Co^{2+}}$ в слоях корок обоих гайотов. Максимальное их содержание наблюдается в слое IIIсух корки обоих классов крупности гайота Вулканолог — 0.83-0.88 масс.%, и в слое II корки крупностью 0.25-0.1 мм гайота Говорова — 0.40-0.42 масс.% (таблица, рис. 2а, 2г). При этом для корки гайота Вулканолог отмечается последовательное увеличение содержания катионов $\mathrm{Co^{2+}}$ от слоя I-1 к слою IIIсух в зернах крупностью 0.25-0.1 мм (рис. 2а).

Распределение катионов редких металлов в слоях корок обоих гайотов также неодинаково.

Содержание катионов Mo^{6+} во всех слоях корок не превышает 0.05 масс. % независимо от крупности зерен, а их распределение аналогично катионам Cu^{2+} (таблица, рис. 26, 2д). Содержание катионов Sr^{2+} , Ba^{2+} и Pb^{2+} достаточно стабильно во всех слоях корок разных классов крупности зерен обоих гайотов при максимальном их содержании в слое I-1-0.16-0.17, 0.26-0.30 и 0.16-0.19 масс.%, соответственно (таблица, рис. 26, 2д).

Содержание катионов Y^{3+} и La^{3+} в слоях корок обоих гайотов независимо от крупности зерен не превышает соответственно 0.025 и 0.034 масс. % (таблица). При этом отмечается уменьшение содержания данных катионов от слоя I-1 к слою III сух (для слоев корки гайота Вулканолог оно более четкое) (рис. 2в, 2е).

На примере слоев корки гайота Вулканолог проанализирована зависимость между содержанием в них МпО₂ и содержанием катионов рассмотренных выше металлов. Содержание катионов Cu²⁺ в обоих классах крупности зерен изменяется в узком интервале значений и в целом не зависит от содержания MnO₂ (рис. 3а). Для катионов Ni²⁺ наблюдается возрастание их содержания с увеличением содержания МпО, при крупности 1.0-0.5 мм, тогда как при крупности 0.25-0.1 мм наблюдается V-подобная кривая данной зависимости (таблица, рис. 3а). При крупности зерен 1.0-0.5 мм содержание катионов Co^{2+} возрастает при увеличении содержания MnO₂ от 27.64 до 32.26 масс. %, а затем снижается при практически том же содержании диоксида марганца, равном 32.68 масс. % (таблица). Характер кривой данной зависимости при крупности зерен 0.25-0.1 мм для Co^{2+} аналогичен кривой по Ni^{2+} того же класса (рис. 3а).

Данная зависимость для катионов Mo⁶⁺ аналогична катионам Cu^{2+} независимо от крупности материала (таблица, рис. 3б). Максимальное содержание катионов Sr^{2+} , Ba^{2+} и Pb^{2+} наблюдается при минимальном содержании MnO₂, равном 27.64 масс.%, при дальнейшем увеличении содержания МпО₂ до 32.68 масс. % содержание данных катионов металлов уменьшается (для крупности 1.0-0.5 мм) (таблица). Для класса крупности 0.25- $0.1 \, \text{мм}$ содержание катионов Sr^{2+} , Ba^{2+} и Pb^{2+} изменяется в узком интервале значений при возрастании содержания МпО₂ (рис. 3б). Исключением из них являются катионы Ва²⁺, содержание которых максимально при содержании MnO₂, равном 26.29 масс. % (рис. 3б). Катионы Zn²⁺ практически одинаково распределяются в зернах разной крупности и не зависят от содержания MnO₂ (таблица).

Для катионов Y^{3+} и La^{3+} рассматриваемая зависимость отсутствует из-за практически одинакового их содержания в зернах разной крупности

(таблица, рис. 3в). Распределение катионов Ce^{4+} в зернах разной крупности разное. В классе 1.0-0.5 мм наблюдается пилообразный характер их распределения с максимальным и минимальным содержанием MnO_2 , равным соответственно 27.64 и 28.75 масс. % (таблица). В зернах корок размерностью 0.25-0.1 мм отмечается двукратное возрастание содержания $Ce^{4+} - c 0.084$ до 0.19 масс. % – при увеличении MnO_2 с 24.13 до 26.29 масс. %, при дальнейшем возрастании MnO_2 до 32.41 масс. % содержание Ce^{4+} уменьшается (рис. 3в).

Таким образом, в корках гайотов Говорова и Вулканолог в распределении катионов металлов по слоям, содержанию в них ${\rm MnO}_2$ и крупности зерен не наблюдается каких-либо определенных зависимостей.

С другой стороны, сопоставление содержаний разных катионов металлов в слоях корок разного возраста свидетельствует о неодинаковом их поступлении в рудные минералы в разные временные периоды. Поступление Мп и Fe на всем протяжении роста корок – от позднего палеоцена по современность – было интенсивным и достаточно стабильным: содержание этих металлов варьирует в пределах 15.0-21.0 и 7.7-14.2 масс. %, соответственно. Наибольшее количество катионов Cu²⁺, Ni²⁺ накапливается в миоцене (гайоты Говорова и Вулканолог); Co^{2+} – в период плиоцен-современность (гайот Вулканолог); Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} и Се⁴⁺ (гайоты Говорова и Вулканолог) – в позднем палеоцене-раннем эоцене. Различное содержание одних и тех же катионов металлов в слоях корок при одинаковом составе рудных минералов указывает на пульсационный характер их поступления в твердые фазы из единого источника океанской воды. Однако в разные возрастные периоды роста железомарганцевых корок гайотов Говорова и Вулканолог содержание (масса) поступивших в них катионов металлов неодинаково. В то же время, содержание катионов рудных, редких, редкоземельных металлов в одном и том же слое корок обоих гайотов также различно. Следовательно, несмотря на поступление катионов металлов на поверхность формирующихся корок в течение одного возрастного периода, существовали, по-видимому, и другие локальные условия для их концентрирования в рудных минералах.

выводы

Слои кобальтоносных марганцевых корок гайотов Говорова и Вулканолог Магеллановых гор Тихого океана обладают незначительными различиями в текстурно-структурных характеристиках. Минеральный состав рудной компоненты слоев корок стабилен и однороден. Основными

рудными минералами являются, как правило. плохо окристаллизованные с низкой степенью упорядоченности структуры Fe-вернадит, Мп-фероксигит и хорошо окристаллизованный и структурно упорядоченный вернадит, находящийся относительно первых двух минералов в меньшем количестве. Особенностью изученных корок является присутствие в виде примеси в их нижнем слое (І-1) асболан-бузерита, которого, по-видимому, следует считать характерным рудным минералом данных отложений. Образование асболан-бузерита происходит в результате сочетания "концентрационной" (за счет катионов Ni^{2+} , Mn^{2+} , Со²⁺) и временной функций. Экспериментальное доказательство такого процесса приведено в [9–11], в которых показано, что полученный при температуре 3-6 °C из водных растворов солей металлов и растворов на основе природной океанской воды синтетический безжелезистый вернадит трансформировался с течением времени в асболан-бузерит под действием сорбированных катионов Ni²⁺ и Co²⁺.

Одинаковый набор рудных минералов корок гайотов Говорова и Вулканолог указывают на хорошую сходимость результатов с данными по коркам других гайотов Магеллановых гор [12]. Это позволяет сделать вывод о наличии стабильных и благоприятных для образования рудных минералов корок физико-химических параметров океанской воды в разные геологические эпохи.

Вместе с тем несмотря на практически одинаковый минеральный состав разных слоев корок, катионы рудных, редких и редкоземельных металлов концентрируются в них неравномерно, что указывает на пульсационный характер их поступления в рудные минералы в процессе роста данных образований. При этом существенной вариабельности значений для каждого из них не наблюдается.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант № 14-50-00095).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Андреев С.И*. Металлогения железомарганцевых образований Тихого океана. СПб.: Недра, 1994. 191 с.
- 2. *Богданов Ю.А., Горшков А.И., Гурвич Е.Г. и др.* Железо-марганцевые корки и конкреции гайотов северо-западной части Тихого океана // Геохимия. 1998. № 5. С. 518—531.
- 3. Железомарганцевые корки и конкреции подводных гор Тихого океана / Под ред. Лисицына А.П. М.: Недра, 1990. 227 с.

- 4. Кобальтбогатые руды Мирового океана. СПб.: ВНИИОкеангеология. 2002. 167 с.
- 5. *Мельников М.Е.* Месторождения кобальтоносных марганцевых корок. Геленджик: ФГУГП ГНЦ, 2005. 230 с.
- 6. *Мельников М.Е., Плетнев С.П.* Возраст и условия формирования кобальтоносных марганцевых корок на гайотах Магеллановых гор // Литол. и полезн. ископаемые. 2013. № 1. С. 3–16.
- 7. *Мельников М.Е., Пуляева И.А.* Железомарганцевые корки поднятия Маркус-Уэйк и Магеллановых гор Тихого океана: строение, состав, возраст // Тихоокеанская геология. 1994. № 4. С. 13—27.
- 8. *Новиков Г.В.* Методы оценки сорбционных свойств железомарганцевых отложений Мирового океана. М.: Граница, 2005. 48 с.
- 9. Новиков Г.В., Кузнецова Л.Н., Богданова О.Ю. и др. Синтез и сорбционные свойства гидратированного диоксида марганца слоистой структуры, насыщенного катионами щелочных металлов // Неорганическая химия. 2005. Т. 50. № 12. С. 1972—1980.

- 10. Новиков Г.В., Кузнецова Л.Н., Богданова О.Ю., Сычкова Г.И. Синтез и сорбционные свойства гидратированного диоксида марганца слоистой структуры, насыщенного катионами щелочно-земельных металлов // Неорганическая химия. 2006. Т. 51. № 2. С. 220—232.
- 11. Новиков Г.В., Куликова Л.Н., Богданова О.Ю. и др. Синтез и сорбционные свойства гидратированного диоксида марганца слоистой структуры, насыщенного катионами s-, p- и d-элементов // Неорганическая химия. 2009. Т. 54. № 2. С. 212—222.
- 12. Новиков Г.В., Мельников М.Е., Богданова О.Ю., Викентьев И.В. Природа кобальтоносных железомарганцевых корок Магеллановых гор Тихого океана. Сообщение 1. Геология, минералогия, геохимия // Литология и полезные ископаемые. 2013. № 6. С. 3–25.
- 13. *Скорнякова Н.С.* Морфогенетические типы Fe-Mn-конкреций радиоляриевого пояса Тихого океана // Литол. и полезн. ископаемые.1984. № 5. С. 67–83.

Mineralogical and Chemical Composition of Co-rich Manganese Crusts from the Govorov and Volcanologist Guyots of the Magellan Seamounts Pacific Ocean

G. V. Novikov, M. E. Melnikov, O. Yu. Bogdanova, A.N. Drozdova, N. V. Lobus

Cobalt-rich manganese crusts (CMC) of Govorov and Volcanolog guyots of Magellan seamounts (Pacific Ocean) are the same type and consist of three layers: I-1, II, III and "dried crust" variety of the layer III. It has been shown the texture-structural features similarities within individual layers of the crusts. The main ore minerals of CMC are poorly crystallized with a low degree of structural ordering Fevernadite and Mn-feroxyhyte; well-crystallized and structurally ordered vernadite contained in a smaller amount. It is found that the cations (Co, Ni, Cu), rare and rare earth elements are concentrated in the ore minerals irregularly, indicating its abrupt supply at different geological stages.