

УДК 552.124.4

## Железомарганцевые корки поднятия Менделеева: особенности состава и формирования

Н. П. Константинова<sup>1</sup>,

Г. А. Черкашѐв<sup>2</sup>, доктор геолого-минералогических наук  
ФГБОУВО Санкт-Петербургский государственный университет,  
ФГБУ ВНИИОкеангеология им. И. С. Грамберга

Г. В. Новиков<sup>3</sup>, доктор геолого-минералогических наук,  
О. Ю. Богданова<sup>4</sup>, кандидат геолого-минералогических наук  
ФГБУН Институт океанологии им. П. П. Ширшова РАН

В. Ю. Кузнецов<sup>5</sup>, доктор геолого-минералогических наук  
ФГБОУВО Санкт-Петербургский государственный университет

П. В. Рекант<sup>6</sup>, кандидат геолого-минералогических наук  
ФГБУ Всероссийский научно-исследовательский геологический институт им. А. П. Карпинского

J. A. P. Mirão<sup>7</sup>, доктор наук, L. C. R. Dias<sup>8</sup>, магистр  
Hercules laboratory, Evora University, Portugal

P. Madureira<sup>9</sup>, доктор наук  
Estrutura de Missão para a Extensão da Plataforma Continental, Rua Costa Pinto, 165, 2770-047 Paçod'Arcos, Portugal  
Universidade de Évora, Instituto de Ciências da Terra, Dep. de Geociências, Rua Romão Ramalho, 59, 7000-671, Évora, Portugal

Материалом для исследования послужили образцы, полученные в ходе российской экспедиции «Арктика-2012» при драгировании южной части поднятия Менделеева. Был изучен вещественный состав железомарганцевых корок и определен их возраст методом избыточного <sup>230</sup>Th. В разрезе корок выделяются три слоя, отличающиеся по цвету и мощности. Среди минералов Mn и Fe были обнаружены вернадит, ферроксигит, бернессит, гетит и тодорокит. Сравнение средних содержаний Mn, Ni и Co образцов с кобальтоносными корками Магеллановых гор указывает на их обедненность этими элементами. В то же время максимальные содержания Co и Ni в верхнем слое корок сопоставимы с их содержанием в корках Атлантического и Индийского океанов. Корки поднятия Менделеева характеризуются высоким содержанием Sc, As, Li, Th и V. Состав корок характеризуется наличием нескольких основных фаз – марганцевых оксидов, железистых гидроксидов и нерудных минералов – глинистых и обломочных. Содержание установленных фаз меняется от слоя к слою. При формировании корок доминировали два основных фактора – осаждение железомарганцевой массы из водной толщи (со значительным привнесом гидротермального вещества на ранних этапах их формирования) и локальные импульсы поступления терригенного материала.

**Ключевые слова:** железомарганцевые корки, поднятие Менделеева, рудные минералы марганца и железа, редкие металлы, редкоземельные элементы.

<sup>1</sup> e-mail: NPKonstantinova@list.ru.

<sup>2</sup> e-mail: gcherkashov@gmail.com.

<sup>3</sup> e-mail: gvnovikov@yandex.ru.

<sup>4</sup> e-mail: olgabogdanova59@yandex.ru.

<sup>5</sup> e-mail: v\_kuzya@mail.ru.

<sup>6</sup> e-mail: rekant@mail.ru.

<sup>7</sup> e-mail: jmirao@uevora.pt.

<sup>8</sup> e-mail: luisdias@uevora.pt.

<sup>9</sup> e-mail: pedro.madureira@emepc.mam.gov.pt.

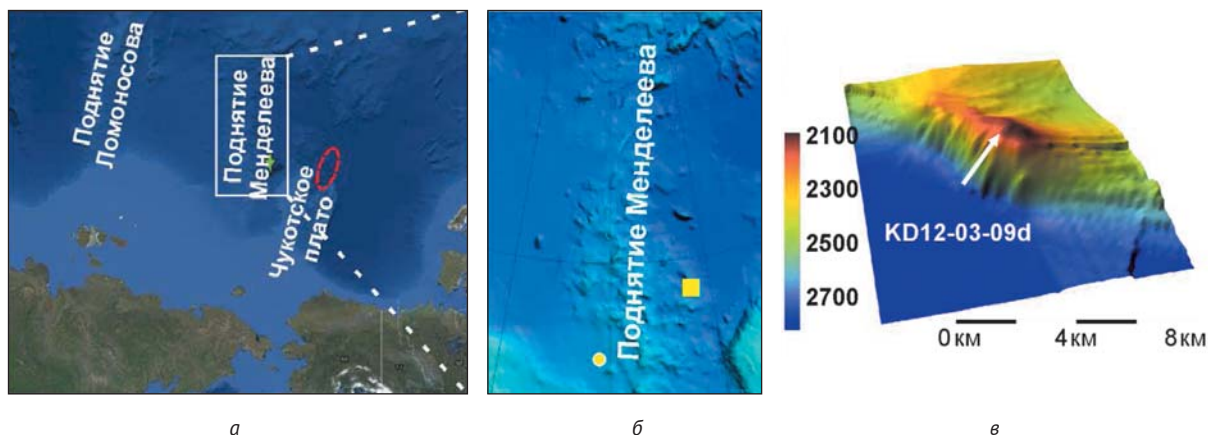


Рис. 1. Отбор проб ЖМО. Обозначения: а: белый прямоугольник – район работ экспедиции «Арктика-2012», красный овал – районы работ экспедиций HLY0805 и HLY0905 (США) [20]; б: желтый квадрат – положение станции драгирования KD12-03-09d, желтая точка – положение станции драгирования, описанной в [2]; в: трасса драгирования склона в рамках экспедиции «Арктика-2012»

## Введение

Интерес к океанскому железомарганцевому оруденению, проявленному преимущественно в виде гидроксидных корок и конкреций, обусловлен перспективами его промышленного освоения. Корки обогащены целым рядом полезных компонентов, таких как Co, Mn, Ni, Zr, Nb, Te, Bi, Mo, W, Pt, Th и редкоземельные элементы (РЗЭ) [21]. Скопления корок известны в Тихом, Индийском и Атлантическом океанах. Наиболее крупные поля сосредоточены в пределах глубоководной рудной провинции северо-западной приэкваториальной зоны Тихого океана [1; 10; 21]. Наименее изученным районом остается Северный Ледовитый океан, где проявления железомарганцевого оруденения хотя и зафиксированы, но в основном в шельфовых обстановках [8]. В связи с активизацией работ, направленных на сбор материалов по проблеме расширения границ континентального шельфа Российской Федерации, был проведен ряд экспедиций и в глубоководной части Арктики. В этих экспедициях были подняты многочисленные образцы железомарганцевых образований (ЖМО). Новые данные о морфологии, составе и особенностях процесса формирования этих рудных образований приводятся в данной публикации.

## Материалы и методы исследования

Материалом для исследования послужили образцы, полученные в ходе российской экспедиции «Арктика-2012» на ледоколе «Капитан Драницын» при драгировании юго-западного склона поднятия Менделеева на станции KD12-03-09d с глубины 2770 м (рис. 1) [11].

Некоторые данные по составу ЖМО, полученные в этой экспедиции, опубликованы Г. Н. Батуриным с соавторами [3]. Подобные образования, полученные из района, расположенного в 250 км в юго-западном направлении, были описаны

Е. С. Базилевской с соавторами [2] (рис. 16). Следует также отметить, что на Чукотском плато американские ученые обнаружили аналогичные образования со сходным вещественным составом [20] (рис. 1а). В указанных работах в основном изучались железомарганцевые налеты (1—2 мм) и единичные корки. Наши исследования основываются на более значительной выборке ЖМО, представленных корками разной мощности. Кроме того, нами был применен расширенный комплекс методов для наиболее полного изучения вещественного состава корок [24].

Поднятый драгой материал (около 800 обломков общей массой 500 кг) представлен карбонатными и в меньшей степени терригенными, магматическими и метаморфическими породами [11]. Размеры обломков пород — от 2 до 30 см.

Железомарганцевые образования проявлены в форме налетов толщиной до 1 мм и более мощных (до 5 см) корок. Общее количество корок, которые явились предметом исследования, составляет около 1% поднятого материала.

В рамках исследований было изучено 23 образца. Вещественный состав образцов изучался с применением расширенного комплекса методов элементного анализа и минералогических исследований, который представлен в табл. 1. Возраст определялся методом избыточного  $^{230}\text{Th}$  с выполнением послыонного радиохимического анализа корок [9]. Датировки были получены только для верхнего слоя (0—2 мм) корок вследствие достижения радиоактивного равновесия и невозможности определения возраста более древних слоев.

## Морфология

Размеры корок варьируют от 3—5 см до 25 см в длину. Корки, как правило, имеют плитчатую форму с четкой слоистостью и гладкой поверхностью

Таблица 1. Методы исследования

Метод	Количество образцов	Лаборатория
Оптический (морфология)	23	Санкт-Петербургский государственный университет (СПбГУ), Hercules laboratory
Электронная микроскопия (морфология, минералогия)	7 аншлифов	СПбГУ
Микрозондовый анализ (химический состав)	4 аншлифа	РЦ «Геомодель» СПбГУ
Рентгенодифракционный (минералогия)	15	СПбГУ, Hercules laboratory
Микродифракции электронов (минералогия)	7	Институт океанологии им. П. П. Ширшова РАН
Атомно-абсорбционный (Fe, Mn, Cu, Ni, Zn, Co, Pb)	36	ВНИИОкеангеология
Масс-спектральный с индуктивно-связанной плазмой (Li, Be, Sc, Cr, Zn, Ga, As, Se, Rb, Sr, Y, Mo, Rh, Pd, Cd, Sn, Sb, Te, Cs, Ba, REE, W, Ir, Pt, Tl, Pb, U, Zr, Nb, Ag, Hf, Ta, Re, Au), в том числе с лазерной абляцией (Al, Si, P, Ca, Sc, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Te, La, Ce, Nd, Yb, Th)	27 (3)	Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н. М. Федоровского (ВИМС), Всероссийский научно-исследовательский геологический институт им. А. П. Карпинского, Hercules laboratory
Атомно-эмиссионный с индуктивно-связанной плазмой (Na <sub>2</sub> O, MgO, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> , P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , K <sub>2</sub> O, CaO, TiO <sub>2</sub> , MnO общ., Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> общ.)	27	ВИМС
Энергодисперсионный микроанализ на РЭМ (Al, Ca, Fe, Mn, Co, Ni, Cu, Ba, Cl, K, Mg, Na, O, P, Pb, S, Si, Ti, Zn)	3	Hercules laboratory
Метод избыточного <sup>230</sup> Th (датирование)	2	СПбГУ

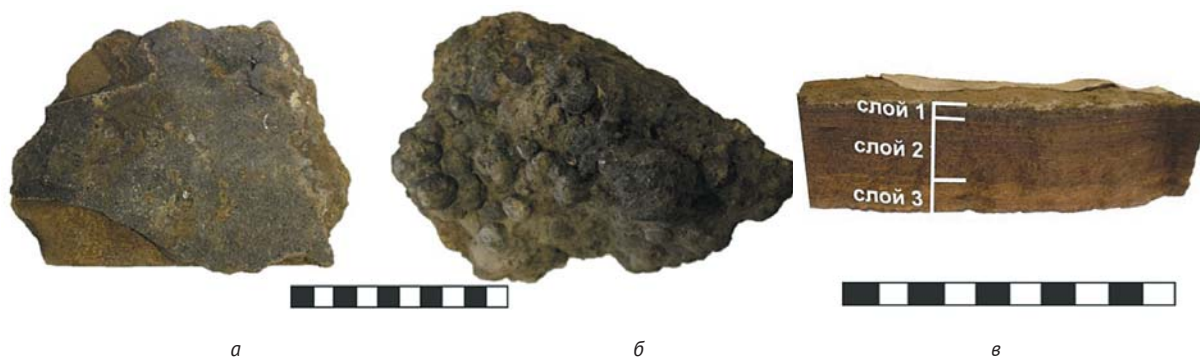


Рис. 2. Морфологические особенности корок. Структуры поверхности (а – гладкая, б – ботриоидальная) и разреза (в – трехслойное строение)

(рис. 2а), реже встречаются корки с ботриоидальной структурой поверхности (рис. 2б).

Особенностью исследуемых образцов является отсутствие субстрата за исключением единичных маломощных железомарганцевых корок на окатанных обломках песчаников, аргиллитов, известняков, доломитов, интрузивных пород и гнейсов.

В разрезе корок выделяются три слоя, отличающихся по цвету и по толщине (рис. 2в):

- верхний, темно-коричневый до черного, 0,2—0,3 см;
- средний, коричневый, 1,8 см;

- нижний, буровато-рыжий, 1,2 см.

Следует отметить особенность морфологии образца 12/04, выражающуюся в наличии на поперечном срезе каналов, проходящих через все слои и выходящих на нижней поверхности корки в виде овальных отверстий (рис. 3).

#### Микротекстуры и микроструктуры

В составе корок поднятия Менделеева наблюдается значительное содержание нерудного материала, поэтому ниже рассматриваются отдельно



Рис. 3. Каналообразные структуры в образце 12/04

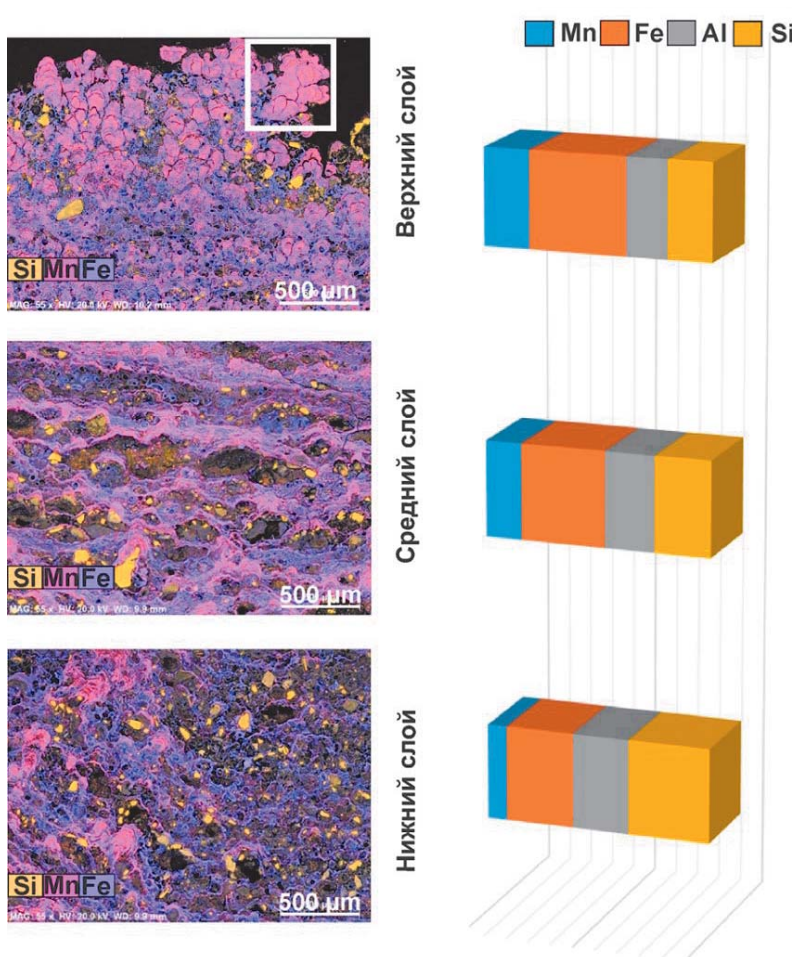


Рис. 4. Микротекстуры (слева) и содержания основных химических компонентов в выделенных слоях (справа). Белый квадрат – фрагмент, представленный на рис. 5а

взаимоотношения между рудным и нерудным материалом (микротекстуры) и микроструктурные особенности собственно рудной массы.

**Микротекстуры.** На рис. 4 представлены микротекстуры трех выделенных выше слоев. Изображения получены с помощью энергодисперсионного микроанализа на растровом электронном микроскопе (РЭМ). Каждый слой имеет микротекстуры различия, вызванные разной степенью влияния нерудного материала.

Верхний слой характеризуется дендритовой и колломорфной микротекстурой, типичной для пелагических железомарганцевых образований (рис. 5). На рис. 5а показан детальный фрагмент изображения верхнего слоя, представленного на рис. 4. Средний слой, наиболее мощный, имеет слоистую микротекстуру. Она характеризуется нечетким чередованием прослоев рудного материала и линз нерудного вещества (см. рис. 4). Нижний слой не имеет четко выраженной микротекстуры.

**Микроструктурные особенности рудной массы.** Рудная масса верхнего слоя имеет микрослоистость, представленную чередованием тонких темно-бурых (до черных) и охристых (темно-рыжих) слойков толщиной в доли миллиметра. Рудная масса среднего слоя не имеет такой четкой закономерной микроструктуры, как в верхнем слое, хотя средний слой также характеризуется тонкослоистой структурой (наблюдается переслаивание бурых до темно-бурых и светло-коричневых слойков). Рудная масса нижнего слоя обладает тонкослоистой структурой с чередованием черных и рыжих микрослойков.

#### Минеральный состав

Минеральный состав рудной массы и нерудного материала изучался различными методами и поэтому рассматривается отдельно.



**Рудная масса.** Основу рудной массы по результатам рентгенофазового анализа и метода микродифракции электронов составляют слабо раскристаллизованные оксиды и гидроксиды марганца и железа в тесном срастании друг с другом. Минералы, обнаруженные методом микродифракции электронов, представлены в табл. 2.

Черные и темно-бурые микрослои верхнего слоя сложены преимущественно вернадитом, но также включают ферроксицит и гетит. Единичные образцы характеризуются наличием незначительного количества бернессита в составе черных микрослоев (образец 12/08). Рыжие микрослои сложены в основном гетитом.

Слойки среднего слоя сложены преимущественно железистыми минералами, присутствующими в различных количествах. Основным минералом во всех слойках является гетит неправильной формы. Черные и буро-черные слойки

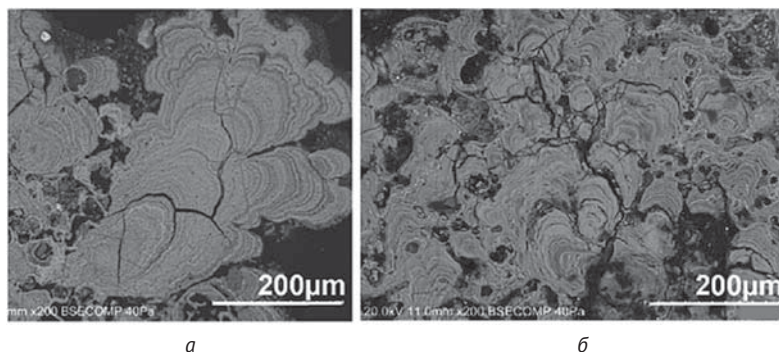


Рис. 5. Дендритовая микротекстура верхнего слоя: а – дендритовая, б – коллоидная

сложены также Fe-вернадитом и включают ферроксицит (рис. 6). Местами средний слой имеет более монотонное строение и сложен веществом преимущественно черного цвета — вернадитом. Некоторые образцы (12/04, 12/10, 12/13) имеют средний слой, представленный охристыми железистыми образованиями, состоящими преимущественно из хорошо окристаллизованного гетита. В этих же образцах имеется и марганцевая составляющая, представленная тодорокитом с межплоскостным расстоянием 9,75 Å (рис. 6).

Черные слойки нижнего слоя часто выклиниваются и наползают друг на друга и сложены Fe-вернадитом. Наблюдается также переслаивание данных слойков со слойками, сложенными ферроксицитом. Нижний слой образца 12/04 представлен уплотненным железистым охристым веществом желтовато-бурого цвета, основным минералом которого является гетит, представленный сростками тонких иголочек. В меньшем

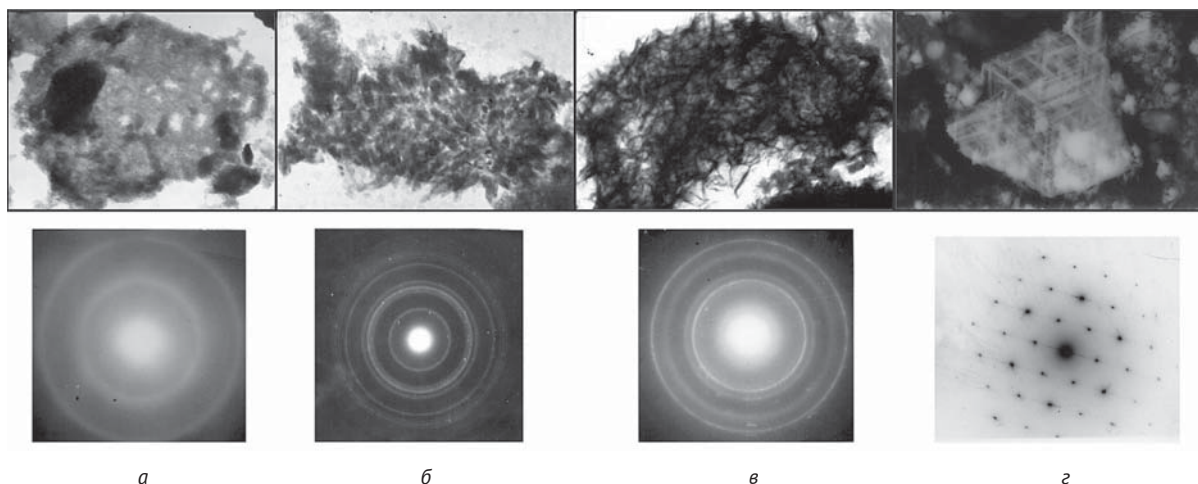


Рис. 6. Изображение (вверху) и электронограмма (внизу) частиц Fe-вернадита (а), гетита (б), Mn-ферроксигита (в), тодорокита (г)

Таблица 2. Минералы Fe и Mn в корках

Слой	Образец 12/11	Образец 12/04	Образец 12/08
Верхний	Плохо упорядоченный безжелезистый вернадит	Fe-вернадит, ферроксицит, гетит	Вернадит, бернессит, гетит
Средний	Fe-вернадит, ферроксицит, гетит неправильной формы	Гетит, плохо упорядоченный тодорокит	Вернадит
Нижний		Гетит, плохо упорядоченный тодорокит	Fe-вернадит, ферроксицит

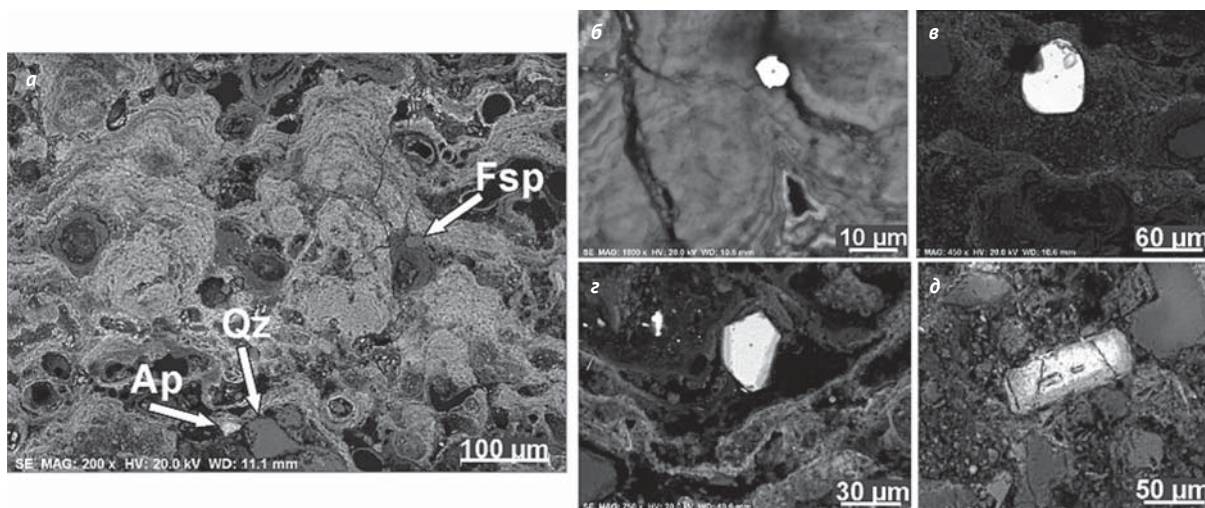


Рис. 7. Зерна разного состава и степени окатанности (в баллах по шкале определения окатанности обломков [15]): а – Fsp-полевой шпат, Ap-апатит, Qz-кварц, б – монацит (почти окатанный, 3 балла по шкале), в – циркон (весьма хорошо окатанный – 4 балла), г – хромит (угловатый – 0 баллов), д – апатит (почти угловатый – 1 балл)

количестве содержится плохо упорядоченный тодо-роцит с межплоскостным расстоянием 9,75 Å.

**Нерудный материал** присутствует во всех трех слоях корок, и его содержание сокращается от нижнего слоя к верхнему (см. рис. 4). Он представлен тонкодисперсными глинистыми частицами алюмосиликатного состава и минеральными зёрнами разной окатанности, размера и состава. По данным энергодисперсионного микроанализа на РЭМ и микрозондового анализа зёрна размерами до 200 мкм представлены кварцем, полевым шпатом и апатитом; более мелкие зёрна представлены цирконом, ильменитом, монацитом, рутилом, ильменорутилом, баритом, бадделитом, пиритом (марказитом?), хромитом и Ni-хромитом. Все зёрна имеют разную степень окатанности (рис. 7).

#### Химический состав

При обсуждении химического состава железомарганцевых образований все элементы разделены на три группы: основные рудные, редкие (малые, попутные, микро-) и РЗЭ. Кроме того, рассматриваются содержания  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , играющие важную роль для определения источников вещества и механизмов формирования корок.

**Рудные элементы.** Основными рудными элементами корок являются Fe, Mn, Ni, Co и Cu [1]. Статистические параметры рудных элементов,  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , а также отношения Mn/Fe приведены в табл. 3.

Сравнение средних содержаний Mn, Ni и Co анализируемых образцов с кобальтоносными корками Магеллановых гор указывает на их обедненность этими элементами (рис. 8). В то же время максимальные значения Co верхнего слоя корок (до 0,42 масс. %) сопоставимы с его содержанием в ЖМО Атлантического и Индийского океанов, а Ni

(до 0,44 масс. %) — с ЖМО Магеллановых гор (см. табл. 3 и рис. 8).

Распределение элементов по разрезу корок различно. По результатам энергодисперсионного микроанализа на РЭМ были выделены три основные фазы — марганцевые оксиды (1), железистые гидроксиды (2) и алюмосиликаты с примесью обломочного материала (3). Данные, приведенные в табл. 3 и на рис. 4, показывают, что содержание марганцевой фазы возрастает от нижнего слоя к верхнему, в то время как содержание алюмосиликатной фазы сокращается в том же направлении. Железо помимо образования собственно гидроксидов железа входит изоморфной примесью в структуру оксидов марганца и алюмосиликатов, поэтому его распределение по слоям интерпретировать достаточно сложно.

Для корок поднятия Менделеева характерно закономерное увеличение средних значений содержания Mn, Cu, Co, Ni и Pb, а также железомарганцевого отношения Mn/Fe от нижнего слоя к верхнему (рис. 9). При этом Co является наиболее варибельным среди главных рудных элементов (см. табл. 3).

Основу рудной массы железомарганцевых образований составляют оксиды и гидроксиды марганца и железа. Остальные рудные компоненты, включая благородные металлы, сорбируются этими двумя группами минералов и со временем стабилизируют их кристаллическую решетку [12—14]. Для построения графиков изменения содержаний основных рудных элементов (Co, Ni, Cu) содержания Mn, Fe, Ni, Co, Cu были нормированы по формуле

$$Me_{\text{norm}} = (x_i - x_{\text{cp}})/S,$$

Таблица 3. Статистические параметры распределения рудных элементов, SiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

	Статистические параметры распределения	Fe	Mn	Cu	Ni	Co	Mn/Fe	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Сводная выборка (N = 29)	X <sub>cp</sub>	17,6	6,7	0,06	0,18	0,14	0,38	22,2	10,7
	X <sub>min</sub>	13,3	2,7	0,03	0,06	0,04	0,21	10,6	2,13
	X <sub>max</sub>	41,0	10,7	0,11	0,44	0,42	0,26	36,3	14,5
	S	4,5	2,3	0,01	0,07	0,08		7,4	2,9
	V	0,26	0,34	0,17	0,39	0,57		0,34	0,27
Верхний слой (N = 6)	X <sub>cp</sub>	17,4	7,8	0,06	0,25	0,26	0,45	19,3	8,8
	X <sub>min</sub>	15,3	4,2	0,05	0,09	0,08	0,28	12,2	6,8
	X <sub>max</sub>	20,2	10,0	0,08	0,44	0,42	0,49	26,9	13,8
	S	2,07	2,1	0,01	0,10	0,10		5,9	2,6
Средний слой (N = 7)	X <sub>cp</sub>	18,5	7,4	0,07	0,16	0,14	0,40	17,0	10,5
	X <sub>min</sub>	16,5	5,0	0,05	0,07	0,09	0,30	13,1	8,5
	X <sub>max</sub>	20,3	10,4	0,11	0,21	0,17	0,51	23,0	12,1
	S	1,1	1,8	0,02	0,04	0,03		3,4	1,3
Нижний слой (N = 6)	X <sub>cp</sub>	16,7	3,8	0,05	0,09	0,07	0,23	28,7	12,4
	X <sub>min</sub>	15,4	2,7	0,04	0,08	0,05	0,18	24,2	11,1
	X <sub>max</sub>	17,6	4,6	0,07	0,11	0,08	0,26	35,4	13,9
	S	1,1	1,0	0,01	0,02	0,02		4,3	1,2

Примечание. N — количество проб, X<sub>cp</sub> — среднее значение, X<sub>min</sub> — минимальное значение, X<sub>max</sub> — максимальное значение, S — стандартное отклонение, V — коэффициент вариации.

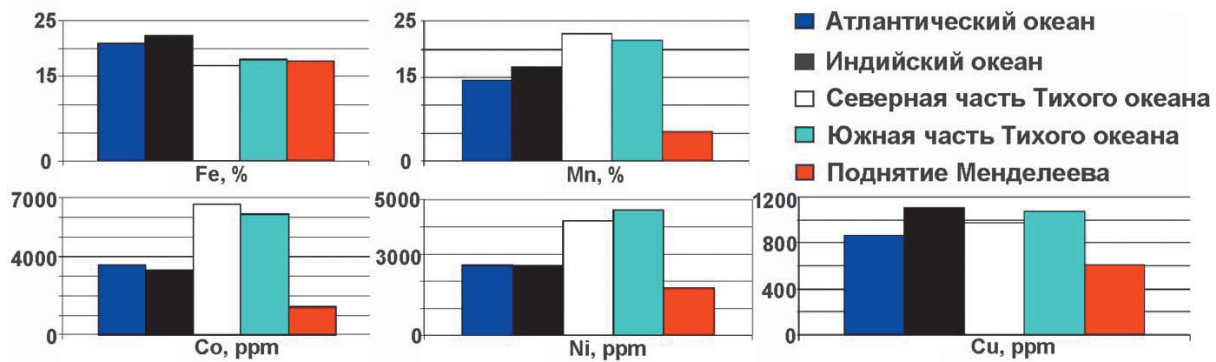


Рис. 8. Сопоставление средних содержаний рудных элементов в анализируемых образцах с корками из других регионов [19]

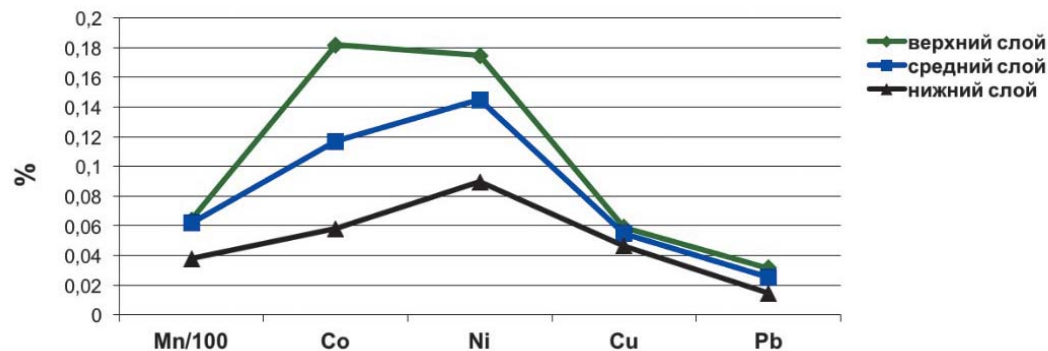


Рис. 9. Послойное распределение основных рудных элементов в корках поднятия Менделеева



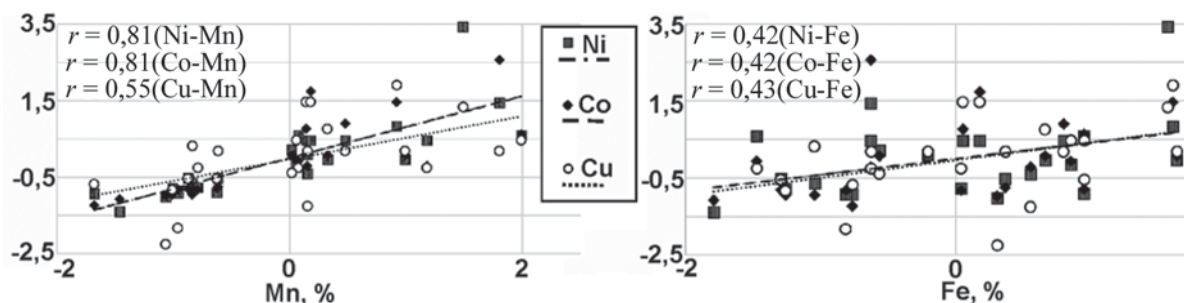


Рис. 10. Зависимость содержаний Ni, Co, Cu и Mn (слева) и Ni, Co, Cu и Fe (справа);  $r$  – коэффициент корреляции

где  $x_i$  — содержание металла;  $x_{cp}$  — среднее содержание металла ( $n = 25$ );  $S^{cp}$  — стандартное отклонение.

На рис. 10 проявлена линейная корреляция Co с Mn и Ni с Mn; оба коэффициента корреляции составляют +0,81 ( $n = 25$ ) (рис. 10). По литературным данным [1] четкая линейная корреляция кобальта с марганцем отмечается при содержаниях последнего от 7—10 до 20 масс. %, что полностью соответствует выборке с поднятия Менделеева. Никель также жестко связан с марганцем и наследует его поведение. Коэффициенты корреляции Cu с Mn и Cu с Fe составляют 0,55 и 0,43 соответственно ( $n = 25$ ).

**Редкие элементы.** По результатам химического анализа корки содержат высокие содержания (в г/т): Li (до 193), Th (до 87), Cs (до 3,3 в нижнем слое), As (до 770), W (до 65), Zr (до 770), Y (до 290), V (до 1060) и особенно Sc (до 66). Среднее содержание некоторых редких элементов в корках поднятия Менделеева в сравнении с ЖМО других океанов представлены на рис. 11. Так, содержания Sc, As и Li в корках поднятия Менделеева в разы

превышают аналогичные содержания в корках из других районов Мирового океана, а содержания Th и V соизмеримы с содержаниями в корках Атлантического и Индийского океанов.

**Редкоземельные элементы.** Статистические параметры распределения содержания редкоземельных элементов, рассчитанные для сводной выборки и отдельных слоев корок исследуемого района, приведены в табл. 4. Среднее значение суммы РЗЭ составляет 0,15 масс. %, максимальное — 0,22 масс. %.

С точки зрения генезиса ЖМО интерес представляет рассмотрение изменчивости содержаний группы редкоземельных элементов, в частности выявления La, Ce, Eu, Gd, Y аномалий [17]. За исключением вышеперечисленных аномалий распределение нормализованных РЗЭ в железомарганцевых образованиях океанов равномерное.

На рис. 12а представлено распределение РЗЭ корок поднятия Менделеева. Все пробы имеют сходное распределение РЗЭ. В анализируемых образцах отмечается наличие положительной цериевой аномалии, среднее значение которой составляет 2,7, и слабой отрицательной иттриевой аномалии. Церий

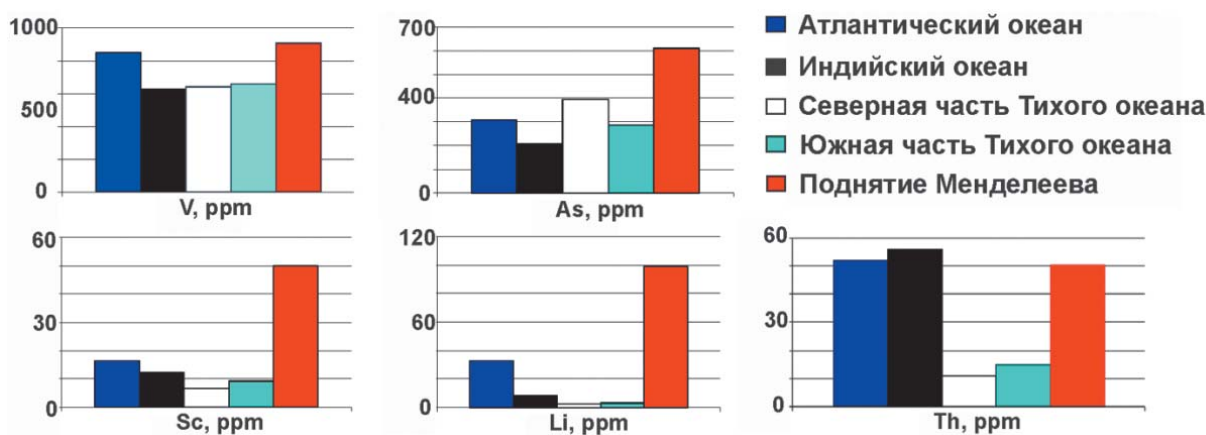


Рис. 11. Средние содержания редких элементов ЖМО поднятия Менделеева в сравнении с образованиями из других районов Мирового океана [19]



Научные исследования в Арктике

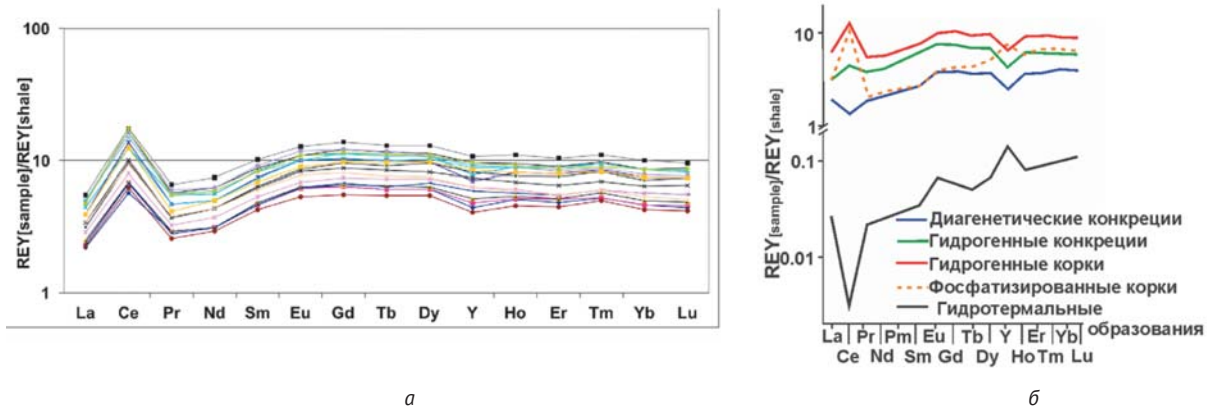


Рис. 12. Распределение редкоземельных элементов, нормализованных на сланец (РАAS): а – корки поднятия Менделеева, б – ЖМО различных генетических типов [25]

Таблица 4. Статистические параметры распределения содержаний РЗЭ, г/т

Тип корок	Статистические параметры распределения	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Сумма РЗЭ
Сводная выборка (N = 27)	$X_{cp}$	150	913	41	162	41	10	48	7	42	8	22	3	21	3	1471
	$X_{min}$	84	460	23	94	24	6	26	4	24	5	13	2	12	2	779
	$X_{max}$	210	1400	59	240	60	14	70	11	60	12	30	4	30	5	2205
	S	46	306	12	47	12	3	13	2	11	2	6	1	6	1	
Верхний слой (N = 7)	$X_{cp}$	180	1040	49	194	49	12	56	9	50	10	26	4	25	4	1708
	$X_{min}$	110	640	29	120	30	8	35	6	32	6	16	2	16	2	1052
	$X_{max}$	210	1400	59	240	59	14	69	10	60	12	30	4	28	4	2199
	S	37	253	11	43	11	2	12	2	10	2	5	1	5	1	
Средний слой (N = 8)	$X_{cp}$	181	1171	50	193	50	12	57	9	50	10	26	4	25	4	1842
	$X_{min}$	150	1000	42	160	41	11	48	8	43	8	23	3	21	3	1561
	$X_{max}$	210	1400	57	225	60	14	70	11	59	12	30	4	30	5	2187
	S	23	158	6	26	8	1	8	1	6	2	3	0	3	1	
Нижний слой (N = 5)	$X_{cp}$	113	644	30	123	32	8	37	6	31	6	17	2	16	2	1067
	$X_{min}$	86	500	23	94	24	5,9	26	4,2	24	4,6	13	2	12	1,8	820
	$X_{max}$	130	810	34	140	35	9,1	41	6,5	36	7,4	19	2,8	18,3	2,97	1292
	S	19,4	130	4,4	20	4,5	1,2	6,1	0,9	4,8	1,1	2,4	0,3	2,6	0,5	

после окисления до  $Ce^{4+}$  практически необратимо накапливается во взвешенном веществе океанских вод [7]. На рис. 126 показаны характерные распределения РЗЭ разных генетических типов железомарганцевых образований.

**Датирование**

По данным послойного радиохимического анализа средняя скорость роста корок образца 12/09 равна  $3,03 \pm 0,28$  мм/(млн лет), образца 12/04 —  $3,97 \pm 0,62$  мм/(млн лет) (табл. 5). Эти данные

Таблица 5. Данные послыоного радиохимического анализа

Образец 12/09			Образец 12/04		
Интервал, мм	Возраст, тыс. лет	Скорость роста, мм/(млн лет)	Интервал, мм	Возраст, тыс. лет	Скорость роста, мм/(млн лет)
0—0,4	66 ± 6	3,09	0—0,5	63 ± 10	3,48
0,4—0,9	212 ± 10		0,5—1,0	207 ± 15	
0,9—1,4	380 ± 31	2,98	1,0—1,5	324 ± 34	4,28
1,4—1,9			1,5—2,0	441 ± 61	

соизмеримы с результатами бериллиевого метода датирования, полученными американскими учеными для коллекции с Чукотского поднятия, где скорость роста верхнего слоя варьирует от 2,18 до 8,22 [18]. Возраст верхнего слоя корок поднятия Менделеева, рассчитанный с учетом средних скоростей роста и средней мощности слоя 3 мм, составляет примерно от 900 тыс. до 1,2 млн лет.

#### Формирование корок

Полученные результаты можно использовать для определения источника вещества, а также механизма и факторов, определяющих формирование изученных железомарганцевых образований поднятия Менделеева.

Корки традиционно разделяются на гидрогенные и гидротермальные в зависимости от источника формирующего их рудного материала. К числу параметров, позволяющих разделять гидрогенный или гидротермальный источник вещества, относятся данные по вещественному составу, текстурам и скорости накопления корок.

Наиболее информативными генетическими индикаторами в составе корок являются содержания Cu, Ni и Co (1), состав РЗЭ (2), минералы Fe и Mn (3), а также соотношение Fe и Mn (4).

(1) Гидрогенные корки резко обогащены Co и Ni и незначительно Cu. Их содержание (масс. %) в корках Магеллановых гор в среднем составляет 0,54 (Co), 0,41 (Ni) и 0,11 (Cu) [1]. Для гидротермальных корок характерна резкая дифференциация железа и марганца. Гидротермальные корки железистого состава характеризуются низкими содержаниями всех редких элементов, в то время как марганцевые гидротермальные образования относительно обогащены Ni, а также Mo, Li, Cr и Zn [21].

Корки поднятия Менделеева характеризуются единичными высокими содержаниями Co (до 0,42 масс. %), что свидетельствует о значительном влиянии гидрогенного фактора.

(2) Гидрогенные корки имеют ярко выраженную положительную цериевую аномалию (рис. 12б). Подсчитанная А. В. Дубининым средняя величина Ce аномалии для 160 образцов нефосфатизированных

железомарганцевых корок составила 2,18 [7], что соответствует коркам поднятия Менделеева (2,7) (см. рис. 12а).

Кроме того, для получения информации о генезисе корок часто используются диаграммы зависимости отношений  $Ce_{SN}/Ce_{SN}^*$  и Nd, а также  $Ce_{SN}/Ce_{SN}^*$  и  $Y_{SN}/Ho_{SN}$  [17]. Гидротермальные образования поднятия Менделеева значительно отличаются от других генетических типов железомарганцевых образований (рис. 13а). Они характеризуются отрицательной  $Ce_{ан}$  и низкими значениями Nd (< 12 мг/кг). На графике можно проследить наличие положительной корреляции между  $Ce_{ан}$  и содержанием Nd. Гидрогенные корки характеризуются положительной  $Ce_{ан}$  и максимальными значениями (> 100 мг/кг) Nd для железомарганцевых образований океана. Корки поднятия Менделеева отчетливо попадают в область гидрогенных корок (см. рис. 13а).

На графике отношения  $Ce_{SN}/Ce_{SN}^*$  и  $Y_{SN}/Ho_{SN}$  (рис. 13б) сохраняется четкое разделение тех же трех групп, что и на предыдущем графике. Гидротермальные образования являются единственной группой с положительной Y аномалией ( $Y_{SN}/Ho_{SN} > 1$ ), с ростом которой идет уменьшение отношения  $Ce_{SN}/Ce_{SN}^*$ . Все гидрогенные образования характеризуются отрицательной Y аномалией ( $Y_{SN}/Ho_{SN} < 1$ ). Корки поднятия Менделеева занимают промежуточную область, располагаясь между всеми генетическими типами ЖМО, но в отличие от гидротермальных и диагенетических образований исследуемые корки характеризуются положительной корреляцией между отношениями  $Ce_{SN}/Ce_{SN}^*$  и  $Y_{SN}/Ho_{SN}$ , что определенно не позволяет отнести их к этим генетическим типам.

(3) Минералы Fe и Mn. Происхождение основных рудных минералов, зафиксированных в корках (Fe-вернадита и Mn-феррооксигита) считается гидрогенным [1; 4; 16; 23]. В то же время тодорокит и гетит рассматриваются в качестве минералов-индикаторов поступления вещества непосредственно из гидротермальных источников [1; 4—6; 16].

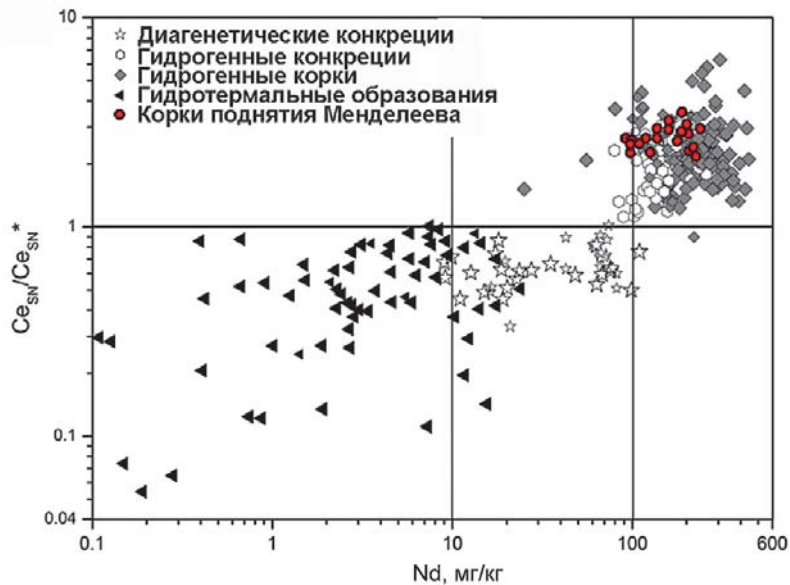
Основу отдельных образцов железомарганцевых образований хребта Менделеева (12/10, 12/13, 12/04/02, 12 /04/03) составляют охристые

железистые образования, состоящие преимущественно из хорошо окристаллизованного гетита. Марганцевая составляющая представлена тодорокитом с межплоскостным расстоянием 9,75 Å и в меньшем количестве безжелезистым вернадитом. Помимо характерных гидротермальных минералов наличие в поперечном срезе каналов в образце 12/04, описанных выше (см. рис. 3), предположительно может указывать на миграцию флюидов внутри корковых образований. В то же время на поверхности образца 12/10 обнаружен железистый вернадит с плохо упорядоченной структурой, что свидетельствует о гидротермальном образовании приповерхностной части данного образца.

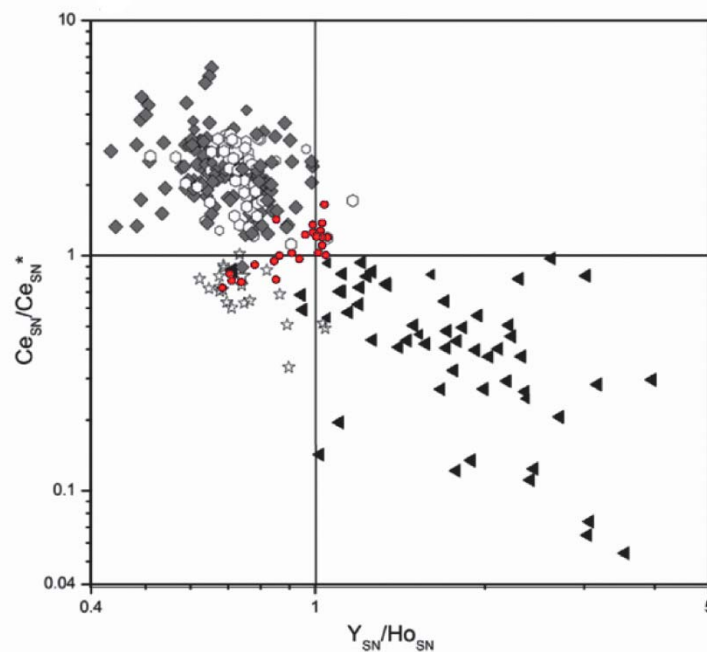
(4) Состав гидротермальных корок характеризуется отношением Mn/Fe, близким к 1 [1]. В составе гидротермальных корок величина отношения широко изменяется, но наблюдается резкая дифференциация железа и марганца. Для корок поднятия Менделеева среднее значение соотношения железа и марганца низкое и составляет 0,38 масс. %, а для нижнего слоя — 0,23 масс. % (см. табл. 3). Это вызвано тем, что большое количество железа привносится в составе терригенного вещества, подтверждая сильное влияние терригенного фактора.

Что касается остальных параметров, то гидротермальные корки характеризуются наличием дендритовой текстуры и низкими скоростями накопления — миллиметры на миллион лет [1; 7; 9; 10; 21]. Оба эти критерия — дендритовая микротекстура (рис. 5) и низкая рассчитанная скорость роста (3—4 мм/(млн лет), см. табл. 5) — характерны для верхнего слоя исследуемых корок.

Таким образом, можно утверждать, что рудное вещество поступало в корки из морской воды, т. е. имело гидротермальное происхождение. При этом в определенные периоды морская вода обогащалась гидротермальным



а



б

Рис. 13. Графики зависимости  $Ce_{SN}/Ce_{SN}^*$  и Nd (а),  $Ce_{SN}/Ce_{SN}^*$  и  $Y_{SN}/Ho_{SN}$  (б) для различных генетических типов ЖМО и корок поднятия Менделеева [17]. Обозначения: SN — австралийский постархейский сланец — PAAS [25],  $Ce^*$  — цериевая аномалия ( $Ce_{SN}^* = 0,5La_{SN} + 0,5Pr_{SN}$ )

материалом, причем влияние гидротермального источника со временем уменьшалось.

В отличие от глубоководных корок других океанов изученные образования характеризуются наличием в их составе значительного количества нерудного вещества, имеющего терригенное происхождение. Терригенная составляющая представлена тонкодисперсными глинистыми частицами алюмосиликатного состава и минеральными зёрнами разной окатанности, размера и состава, которые генетически связаны с различными типами пород. Значительные различия в степени



окатанности и генезисе минеральных зерен могут свидетельствовать о влиянии ледникового разноса в исследуемом районе океана (см. рис. 4 и 7). Кроме того, зерна могут иметь и локальный источник сноса и являться продуктами разрушения пород, слагающих хребет Менделеева.

Выделенные три слоя указывают на смену условий образования корок (см. рис. 2в). Текстурные особенности взаимоотношений терригенной составляющей и рудной массы демонстрируют изменчивость влияния терригенного фактора.

Текстура переслаивания, описанная для среднего слоя корок, отражает импульсный характер накопления терригенного компонента на фоне постепенного осаждения железомарганцевой фазы (см. рис. 4). Формирование нижнего слоя связано с интенсивным осаждением терригенного материала, о чем говорит наличие нечетко выраженной текстуры и максимальных содержаний  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$  (см. рис. 4 и табл. 3). Текстурные особенности слоев корок указывают на значительное сокращение влияния терригенного фактора к современному периоду осадко- и рудообразования.

## Выводы

Проведенные исследования корок поднятия Менделеева позволили сделать ряд выводов в отношении их строения, состава, источников вещества и особенностей формирования.

В результате изучения морфологических и текстурно-структурных особенностей образцов было показано, что корки имеют трехслойное строение, а каждый слой характеризуется своей особенной микротекстурой.

Исследуемые образцы в целом обеднены всеми рудными элементами по отношению к коркам Магеллановых гор, хотя содержания некоторых элементов, таких как  $Co$  и  $Ni$ , в верхнем слое зачастую соизмеримы. Кроме того, они сопоставимы с железомарганцевыми образованиями Индийского и Атлантического океанов, а также характеризуются повышенными содержаниями скандия, тория, лития, ванадия и мышьяка.

Состав корок характеризуется наличием нескольких основных фаз — марганцевых оксидов, железистых гидроксидов и нерудных минералов — глинистых и обломочных. Содержание установленных фаз меняется от слоя к слою.

Сделан вывод, что первые две фазы (рудные) осаждались непосредственно из водной толщи. При этом поставка гидротермальных железа и марганца носила изменчивый характер и играла значительную роль только на ранних этапах формирования корок, что отразилось на составе их нижнего и среднего слоев.

Нерудные минералы имеют терригенное происхождение. Предполагается, что основным источником глинистых минералов являлись аллювиальные потоки с азиатского континента. Что касается

обломочных минералов, то они могли поступать в корки как при разрушении пород поднятия Менделеева, так и за счет ледового разноса. Поставка обломочного материала более характерна для раннего этапа формирования корок и к настоящему времени заметно сокращается.

Таким образом, при формировании корок доминировали два основных фактора — осаждение железомарганцевой массы из водной толщи (со значительным привнесом гидротермального вещества на ранних этапах их формирования) и локальные импульсы поступления терригенного материала.

В заключение следует отметить, что значительное количество железомарганцевых корок, полученных в последнее время в российских и американских экспедициях в этой части Арктики, имеющих сходные особенности состава и механизма формирования, свидетельствует о региональном характере проявлений данного вида рудных образований, отличающихся от корок, распространенных в других частях Мирового океана.

Авторы выражают благодарность сотрудникам СПбГУ В. В. Шиловских, Н. В. Платоновой и Е. Н. Перовой, а также Б. Г. Ванштейну (ФГБУ ВНИИОкеангеология) и Дж. Хейну (Геологическая служба США) за помощь в проведении аналитических исследований и интерпретации данных.

Работа поддержана грантами 3.37.135.2014 и 18.37.141.2014 Санкт-Петербургского государственного университета, а также совместной стипендиальной программой Санкт-Петербургского государственного университета и Банка Сантандер.

## Литература

1. Андреев С. И., Анискина Л. И., Казакова В. Е. и др. Кобальтбогатые руды Мирового океана. — СПб.: ФГУП ВНИИОкеангеология, 2002. — 167 с.
2. Базилевская Е. С., Сколотнев Г. С. Железомарганцевые отложения с хребта Менделеева (Северный Ледовитый океан) // Докл. Академии наук. — 2015. — Т. 464, № 6. — С. 708—711.
3. Батулин Г. Н., Дубинчук В. Т., Иванов Г. И., Сираев А. И. Особый тип железомарганцевого оруденения на дне Арктического бассейна // Докл. Академии наук. — 2014. — Т. 458, № 4. — С. 436—441.
4. Богданова О. Ю. Сравнительный анализ минерального и химического состава железомарганцевых гидротермально-осадочных и седиментационных образований // Геология рифта Таджура: наблюдения из подводных аппаратов. — М.: Наука, 1987. — С. 201—206.
5. Богданова О. Ю., Горшков А. И. Петрография и минералогия железомарганцевых руд // Геология рифта Таджура: наблюдения из подводных аппаратов. — М.: Наука, 1987. — С. 194—201.
6. Богданова О. Ю., Горшков А. И. Минералогия низкотемпературных железистых и марганцевых образований гидротермального поля ТАГ

## Научные исследования в Арктике

- // Гидротермальные образования срединного хребта Атлантического океана. — М.: Наука, 1992. — С. 160—172.
7. Дубинин А. В., Успенская Т. Ю., Гавриленко Г. М., Рашидов В. А. Геохимия и проблемы генезиса железомарганцевых образований островных дуг западной части Тихого океана // Геохимия. — 2008. — № 12. — С. 1280—1303.
8. Иванова А. М., Смирнов А. Н., Рогов В. С. и др. Шельфовые железомарганцевые конкреции — новый вид минерального сырья [арктических морей России] // Минер. ресурсы России: Экономика и упр. — 2006. — № 6. — С. 14—19.
9. Кузнецов В. Ю. Радиохронология четвертичных отложений. — СПб.: КОМИЛЬФО, 2008. — 312 с.
10. Мельников М. Е. Месторождения кобальтоносных марганцевых корок. — Геленджик: ФГУГП ГНЦ «Южморгеология», 2005. — 230 с.
11. Морозов А. Ф., Петров О. В., Шокальский С. П. и др. Новые геологические данные, обосновывающие континентальную природу области Центрально-Арктических поднятий // Регион. геология и металлогения. — 2013. — № 53. — С. 34—55.
12. Новинов Г. В., Батулин Г. Н. Сорбционная активность океанских и морских железомарганцевых конкреций и корок различного химического и минерального составов // Океанология. — 1997. — Т. 37, № 4. — С. 525—531.
13. Новинов Г. В., Мурдмаа И. О. Ионообменные свойства океанских железомарганцевых конкреций и вмещающих пелагических осадков // Литология и полезные ископаемые. — 2007. — № 2. — С. 153—186.
14. Новинов Г. В. Сорбционные типы железомарганцевых образований Мирового океана // Минералого-технологическая оценка месторождений полезных ископаемых и проблемы раскрытия минералов. — Петрозаводск: Карел. науч. центр РАН, 2011. — С. 68—82.
15. Платонов М. В., Тугарова М. А. Петрография обломочных и карбонатных пород: Учебно-методическое пособие. — СПб., 2004. — 72 с.
16. Чухров Ф. В., Горшков А. И., Дриц В. А. Гипергенные окислы марганца. — М.: Наука, 1989. — 208 с.
17. Bau M., Schmidt K., Koschinsky A. et al. Discriminating between different genetic types of marine ferro-manganese crusts and nodules based on rare earth elements and yttrium // Chemical Geology. — 2014. — 381. — P. 1—9.
18. Dausmann V., Frank M., Siebert C. et al. The evolution of climatically driven weathering inputs into the western Arctic Ocean since the late Miocene: Radiogenic isotope evidence // Earth and Planetary Science Letters. — 2015. — 419. — P. 111—124.
19. Hein J. R., Conrad T. A., Frank M. et al. Copper-nickel-rich, amalgamated ferromanganese crust-nodule deposits from Shatsky Rise, NW Pacific // Geochem. Geophys. Geosyst. — 2012. — Vol. 13, № 10 ([http://www.geomar.de/fileadmin/personal/fb1/p-oz/mfrank/Hein\\_et\\_al\\_2012.pdf](http://www.geomar.de/fileadmin/personal/fb1/p-oz/mfrank/Hein_et_al_2012.pdf)).
20. Hein J. R., Klofas J., Mizell K., Conrad T. A. Rare-Metal-Rich Ferromanganese Mineral Deposits from the Western Arctic Ocean // The 41st Conference of the Underwater Mining Institute. — [S. l.], 2012.
21. Hein J. R., Koschinsky A. Deep-Ocean Ferromanganese Crusts and Nodules // Treatise on Geochemistry. — 2nd ed. — 2014. — P. 273—291.
22. Hein J. R., Mizell K., Koschinsky A., Conrad T. A. Deep-ocean mineral deposits as a source of critical metals for high- and green-technology applications: Comparison with land-based resources // Ore Geology Rev. — 2013. — P. 1—14.
23. Hein J. R., Schwab W. G., Davis A. S. Cobalt- and platinum-rich ferromanganese crusts and associated substrate rocks from the Marshall islands // Mar. Geol. — 1988. — Vol. 78. — P. 255—283.
24. Konstantinova N., Cherkashov G., Hein J. R. et al. Ferromanganese Crusts from Mendeleev Ridge, Arctic Ocean // Special Iss. of Ore Geology Rev. — В печати.
25. McLennan S. M. Rare earth elements in sedimentary rocks; influence of provenance and sedimentary processes // Rev. Mineral. Geochem. — 1989. — 21. — P. 169—200.