ДОКЛАДЫ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК. НАУКИ О ЗЕМЛЕ, 2021, том 497, № 1, с. 44–48

МИНЕРАЛОГИЯ

УДК 553.323+549.28+553.2+553.08(265.5)

ПРИРОДА САМОРОДНОГО ЗОЛОТА В ЖЕЛЕЗОМАРГАНЦЕВЫХ КОРКАХ СЕВЕРО-ЗАПАДНОЙ ЧАСТИ ТИХОГО ОКЕАНА

© 2021 г. В. В. Иванов[1,*], академик РАН А. И. Ханчук[1], П. Е. Михайлик[1]

Поступило 07.12.2020 г.
После доработки 17.12.2020 г.
Принято к публикации 18.12.2020 г.

С помощью аналитической сканирующей электронной микроскопии в кобальтмарганцевых корках (КМК) и в подстилающем субстрате одной из КМК с подводной горы Медведь Гамми (Северо-Западная Пацифика) и гайотов Магеллановых гор “Ильичева” и “Вулканолог” (приэкваториальная Пацифика) обнаружены акцессорные (0.6–40 мкм) двух- и трехкомпонентные минералы системы Ag–Au–Cu, что впервые показывает более широкое, чем принято считать, распространение аутигенной золотой минерализации в пелагических КМК. Предложена биогеохимическая концепция минералогенеза в КМК этих природных Ag–Au–Cu-сплавов, включающая механизмы биосорбции, биоаккумуляции и биотрансформации микробными клетками ионов металлов до их металлических элементарных нано- и микроформ.

Ключевые слова: Fe–Mn-корки, аутигенное золото, биоминерализация, гайоты, Магеллановы горы, Тихий океан

DOI: 10.31857/S2686739721030038

В океанических Fe–Mn-образованиях серебро- и медьсодержащее золото описано в ограниченном числе публикаций в виде частиц размером до 10–15 мкм и редко более 100 мкм ([1, 2] и др.). В этой связи нами были целенаправленно исследованы образцы Fe–Mn-руд в виде кобальтмарганцевых корок (КМК) с подводных гор двух разобщенных участков Северо-Западной части Пацифики (рис. 1).

Образец № **1** (So249-DR92-11) драгирован с подводной горы Медведь Гамми (Gummi Bear) на востоке Северо-Западной котловины, вблизи северного звена Императорского хребта С-З Пацифики. Он представлен полосчато-ленточной коркой толщиной 3 см. Нижняя часть ее темно-коричневой рудной массы насыщена глинистыми прослоями. Субстрат корки толщиной 6 см – светло-серый трещиновато-пористый полосчатый алевроаргиллит.

Образец № **2** (13Д30-1) – с гайота Ильичева Магеллановых гор приэкваториальной части С-З Пацифики. Его изогнутая трехслойная корка толщиной 15 см сложена снизу вверх антрацитовидным (I), пористым (II) и “буроугольным” (III) слоями черного Fe–Mn-рудного вещества.

Образец № **3** (B23-7/7-2) – с гайота Вулканолог Магеллановых гор. Его шлакоподобная корка (толщиной 5 см) с ботриоидальной поверхностью сложена крупными агрегативными глобулями бурого Fe–Mn-рудного вещества.

При исследовании были задействованы рентгеновский дифрактометр Ultima, спектрометры ИСП-ОЭС “iCAP 7600 Duo” и ИСП-МС “Agilent 7700x”, оптические микроскопы Axiplan 2 и Stemi DV4 и автоэмиссионный сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) LYRA 3 XMH с энергодисперсионным спектрометром (ЭДС) AZtec X-Max 80 Standard и системой AZtecFeature для автоматизированного поиска и анализа минеральных микрозерен. Препаратами служили плоские фрагменты (до 55 мм^2) разновозрастных слоев образцов и порошки (0.09–0.25 мм) измельченных микропроб.

В изученных корках содержание Mn варьирует от 23.2 до 25.8 мас. %, а Fe от 10.5 до 20.5 мас. %. Величина Mn/Fe – от 0.4 до 0.7. Сумма Co, Ni и Cu составляет для образцов 1, 2 и 3 соответственно: 0.6, 1.3 и 1.4 мас. %, а редкоземельных элементов (∑РЗЭ+Y) – 4573, 2547 и 2646 г/т. По соотношению РЗЭ [3] они отвечают гидрогенным Fe–Mn-коркам (рис. 2).

Минеральный состав образцов аналогичен типовым составам тихоокеанских гидрогенных руд-

[1] *Дальневосточный геологический институт Дальневосточного отделения Российской академии наук, Владивосток, Россия*
**E-mail: d159327@yandex.ru*

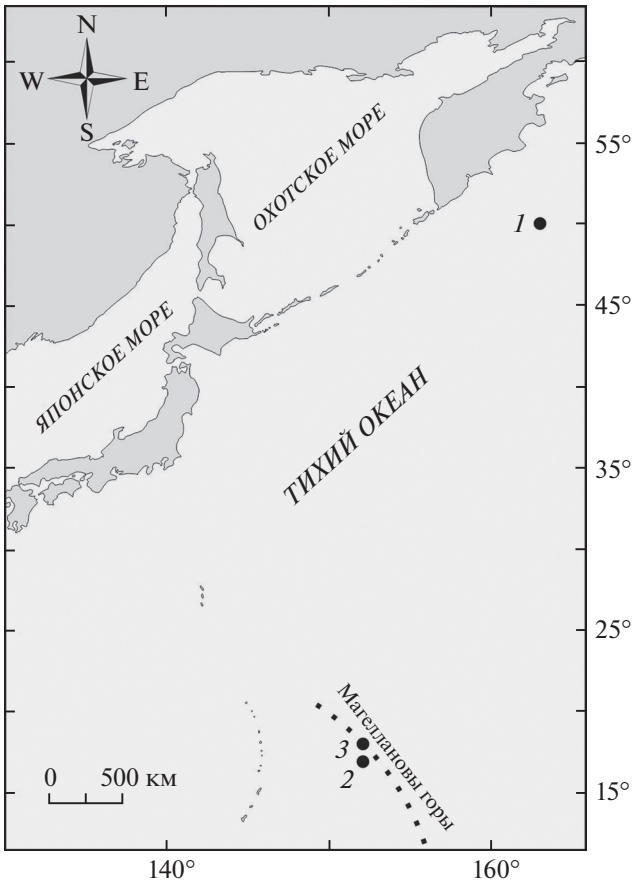

Рис. 1. Места драгирования рудных корок с подводных гор С–З части Пацифики. *Образцы* – с.ш.; в.д.: № 1 (So249-DR92-11) – 50°04′80″ с.ш.; 163°02′80″ в.д., рейс нис "Sonne" So 249-2; № **2** (3Д30-1) – 16°54′36″ с.ш.; 152°05′12″ в.д., рейс нис "Геленджик", 2007–2008 гг.; № 3 (В23-7/7-2) – 18°03′54″ с.ш.; 152°11′24″ в.д., 23-й рейс НИС "Вулканолог".

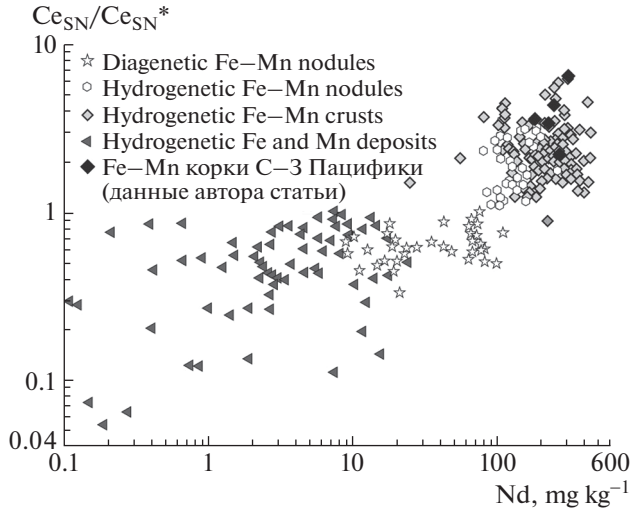

Рис. 2. Положение точек состава образцов рудных корок на диаграмме Ce_{SN}/Ce^*_{SN} –Nd (где SN – австралийский постархейский сланец PAAS, а Ce* = = $0.5La_{SN} + 0.5Pr_{SN}$) [3].

ных корок. По данным дифрактометрии и ЭДС-анализа, в их рудной массе доминирует вернадит с примесью кислородсодержащих минералов железа и нерудных минералов – франколита, кальцита, барита, глинистых минералов, цеолитов, полевых шпатов и минералов семейства кремнезема.

С применением автопоиска AZtecFeature в корках обнаружены многочисленные тонкие зерна рудных минералов нескольких классов. Среди самородных элементов и твердых растворов установлены тонкие одно-трехэлементные фазы, содержащие Ag, Au, Cu, Zn, Ni, Fe, Cr, W и другие элементы. На часто встречаемом самородном серебре нередки "рубашки" хлоридов и бромидов. Отметим находку Ga-содержащей минеральной фазы.

Золото в вернадитовой массе корок всех образцов представлено близкими по составу природными сплавами системы Ag–Au–Cu. В нижней и средней частях рыхловатого алюмосиликатного субстрата 1-го образца подчеркнем находку двухкомпонентных сплавов – серебристого и медистого золота (табл. 1).

Морфология микрозолотин простая "цельная", типично комковидная и причудливо неправильная с признаками свободного роста в полостях (рис. 3). Их размер – 0.6–10 мкм, редко 40 мкм. Предположительно, в образцах рассредоточены также коллоидные и ультрадисперсные (менее 0.1 и 0.1–0.5 мкм) металлические фазы подобного состава, не испытавшие укрупнения (агломерирования).

В этих текстурно и морфологически разных оксигидроксидных корках и в алюмосиликатном

Таблица 1. Результаты микрорентгеноспектрального анализа Ag–Au–Cu-сплавов из рудных корок и их алюмосиликатного субстрата, мас. %

№ п.п.	Ag	Au	Cu	Сумма
		Образец 1		
1	3.00	73.48	23.52	100.00
3	–	81.14	18.86	100.00
4	37.81	62.19	–	100.00
		Образец 2		
5	11.95	31.39	56.66	100.00
6	8.44	64.19	27.36	100.00
		Образец 3		
7	7.19	45.88	44.63	100.00

Примечание. Результаты приведены после исключения примесей матричных компонентов.

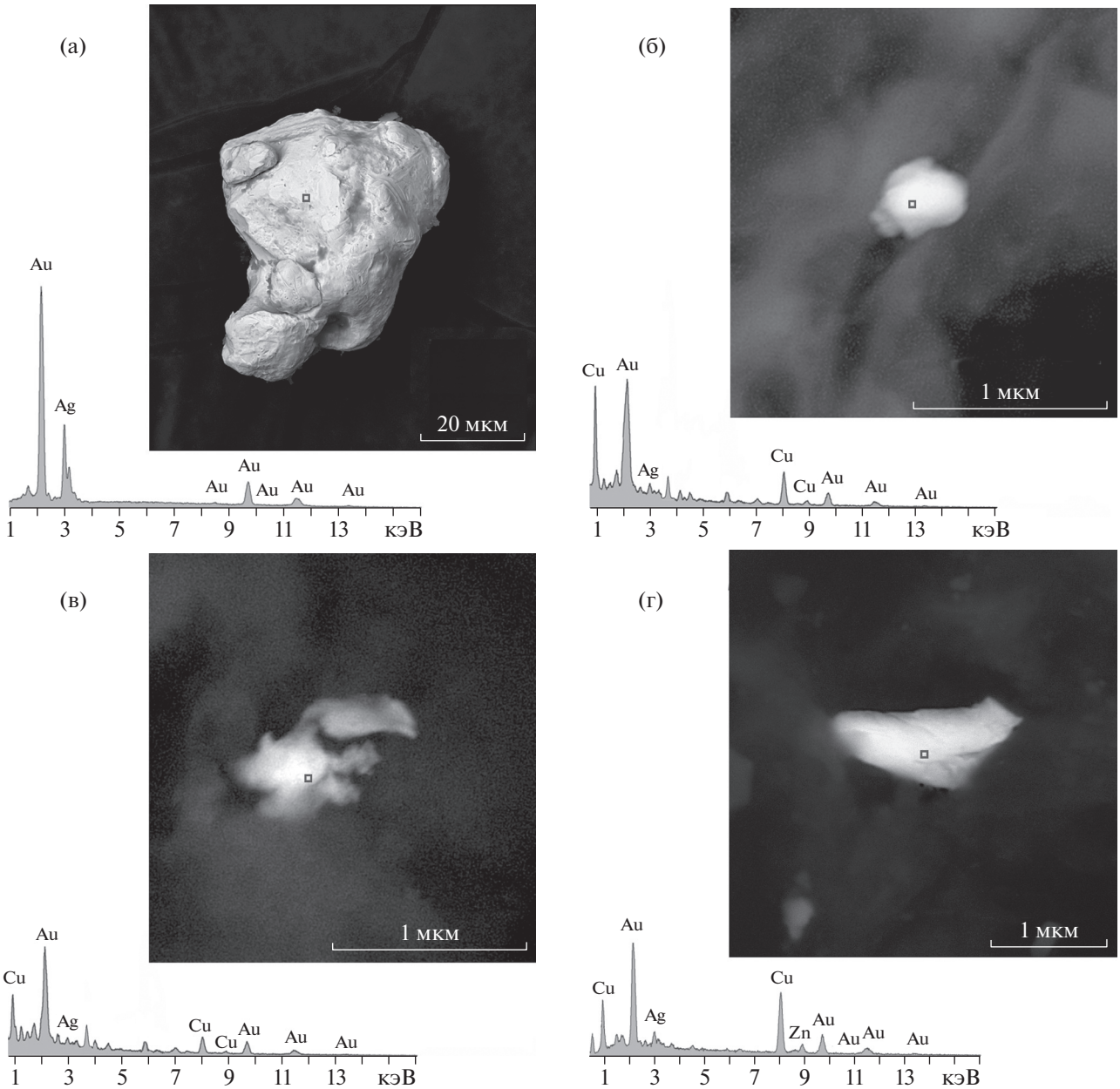

Рис. 3. СЭМ-изображения в отраженных электронах и ЭДС-спектры состава (мас. %) микрозерен природных Ag–Au–Cu-сплавов из рудных корок и алюмосиликатного субстрата. (а) Зерно (Ag – 37.81, Au – 62.19) из нижнего рыхлого слоя субстрата 1-го образца; (б) Зерно (Ag – 11.95, Au – 64.19, Cu – 27.36) из корки 2-го образца; (в) Зерно (Ag – 8.44, Au – 64.19, Cu – 27.36) из корки 2-го образца; (г) Зерно (Ag – 7.19, Au – 31.39, Cu – 56.66) из корки 3-го образца.

подстилающем субстрате одной из них наличие близких по составу аутигенных минералов золота может указывать, вероятно, на подобие условий и факторов их кристаллогенезиса.

Рассматривая вопрос природы этих мельчайших металлических фаз, отметим следующее. Содержание Au в КМК на гайотах Императорского хребта достигает 75 мг/т [2], а на гайотах Магеллановых гор – до 33 мг/т в 25% проб [4] и даже превышает 1500 мг/т [5]. В морской воде концентрация “гидрогенного” Au составляет 50–150 фмоль/л [6]. В область Fe–Mn-рудонакопления “придонные воды–иловые воды–КМК–верхние горизонты субстрата” в районах данных гор очевиден приток Au и других халькофильных элементов, который был связан с эксгаляциями и гидротермами, инициированными проявлениями вулканизма в кайнозое [4], как и вследствие гальмиролиза пород дна. Однако подобного количества Au в зоне рудоотложения недостаточно для кристаллогенезиса золотых фаз по классической геохимической

модели, концентрационно-зависимой и энергозатратной. Обстановке низкотемпературного формирования рассматриваемых руд в холодной морской среде присущ и дефицит восстановителей, необходимых для дестабилизации преобладающих в ней галогено- и гидроксокомплексных ионов золота [7]. В этой высокоокислительной среде осаждение Au на геохимических барьерах требует объяснения возникновения подобных восстановительных условий. Вероятно, это может быть обусловлено реакциями диспропорционирования при переходах поливалентных Mn и Fe в более высокое окислительное состояние.

С учетом результатов огромного числа модельных экспериментов по активному участию микроорганизмов (бактерий, микроводорослей, микромицет, дрожжей и др.) в самородно-металльном минерагенезе в различных средах ([9–15] и др.), мы полагаем, что в КМК ключевую роль в кристаллогенезисе основной массы акцессорных минералов благородных металлов и их элементов-спутников играют биогеохимические процессы. Подобное их значение признают и другие исследователи [4, 8]. Указанный выше приток тепла и вещества в придонную часть гидросферы благоприятствовал также росту продуктивности и разнообразию вездесущей по местам обитания бентосной микробиоты.

Опубликованные материалы свидетельствуют, что у микробных клеток высокий потенциал извлекать из растворов ионы благородных и других металлов, перимембранно их сорбируя и/или внутриклеточно аккумулируя. Далее при последующем восстановлении адсорбированных ионов до нулевого состояния постадийно происходит самоорганизация обособлений: малые металлокластеры (моно- или многоэлементные) → наноразмерные твердые частицы (коллоидно-дисперсные и субмикроскопические) → микроразмерные массивные зерна (вследствие собирательной кристаллизации), в том числе многокомпонентные [10–15].

Таким образом, присутствие самородных форм золота в порах образцов, которые были случайно выбраны из коллекции гидрогенных корок, драгированных с больших глубин в разных частях С-З Пацифики, позволяет пересмотреть существующие взгляды о спорадической частоте встречаемости и происхождении этих минералов-акцессориев железомарганцевых оксигидроксидных руд [16–18]. Данные находки природных сплавов на основе золота впервые свидетельствуют о более широком, чем известно, распространении аутигенной самородно-металльной золотой минерализации в пелагических КМК. При отложении золота и сопутствующих ему халькофилов, по всей видимости, первостепенную роль играли биогеохимические восстановительные процессы микроорганизм-ассоциированного минералогенезиса: биосорбция, биоаккумуляция и биотрансформация (изменения состояния) микробными клетками ионов металлов до их металлических элементарных нано- и микроформ.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы признательны Л.М. Павловой за обсуждение вопросов биоминерагенеза, В.А. Рашидову за любезно предоставленный образец КМК с подводной горы Вулканолог. Каменный материал с горы Gummi Bear был драгирован в ходе экспедиции нис “Sonne” So249 по проекту “Беринг”, поддержанный BMBF Германии.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа поддержана проектом РНФ № 18-17-00015.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Батурин Г.Н., Дубинчук В.Т.* Микроструктуры железомарганцевых конкреций океана. М.: Наука, 1989. 288 с.
2. *Михайлик П.Е., Ханчук А.И., Михайлик Е.В. и др.* Самородное золото в железомарганцевых корках гайота Детройт (Императорский хребет, Тихий океан) // Вестник ДВО РАН. 2014. № 4. С. 13–24.
3. *Bau M., Schmidt K., Koschinsky A., et al.* Discriminating between Different Genetic Types of Marine Ferromanganese Crusts and Nodules Based on Rare Earth Elements and Yttrium // Chemical Geology. 2014. T. 381 P. 1–9.
4. Гайоты Западной Пацифики и их рудоносность // Волохин Ю.Г., Мельников М.Е. и др. Под ред. И.Н. Говорова, Г.Н. Батурина. М.: Наука, 1995. 368 с.
5. *Ting X., Xiaoming S., Gaowen H., et al.* Geochemistry of PGE and Au in Ferromanganese Crusts from Seamonts in the West Pacific Ocean // Mineral Deposit Research: Meeting the Global Challenge. V. 1. *Mao J., Bierlein F.P.* (eds). Berlin: Springer, 2005. P. 207–209.
6. *Falkner K.K., Edmond J.M.* Gold in Seawater // Earth and Planetary Science Letters 1990. V. 98(2). P. 208–221.
7. *Паддефет Р.* Химия золота. М.: 1982. 264 с.
8. *Авдонин В.В., Ерёмин Н.И., Мельников М.Е., Сергеева Н.Е.* Мезозойско-кайнозойский железомарганцевый рудогенез мирового океана // ДАН. 2013. Т. 451. № 6. С. 660–662.
9. *Shuster J., Reith F.* Reflecting on Gold Geomicrobiology Research: Thoughts and Considerations for Future Endeavors // Minerals. 2018. № 8. 401. P. 1–12.
10. *Жмодик С.М., Белянин Д.К., Миронов А.Г. и др.* Роль биогенного фактора в накоплении платины океаническими железомарганцевыми конкрециями // ДАН. 2009. Т. 426. № 5. С. 658–663.

11. *Куимова Н.Г., Моисеенко В.Г.* Биогенная минерализация золота в природе и эксперименте // Литосфера. 2006. № 3. С. 83–95.
12. *Маракушев С.А., Ковалевская А.А., Сафронов П.П.* Бактериальная перекристаллизация золота // ДАН. 1989. Т. 308. № 2. С. 482–485.
13. *Павлова Л.М., Радомская В.И., Шумилова Л.П., Иванов В.В.* Модельные эксперименты с многокомпонентными растворами и грибной биомассой: возможность металлоносного биоминералообразования при угленакоплении // Вестник УрО РАН. 2019. № 7 (295). С. 33–42.
14. *Liu Y., Fu J., Hu R., et al.* Studies on Reduction of Au^{3+} by Bacteria for Preparing Gold Catalyst // Wei Sheng Wu Xui Bao. 1999. V. 39. No 3. P. 260–263.
15. *Reith F., Rogers S.L., McPhail D.C., et al.* Biomineralizaton of Gold: Biofilms on Bacterioform Gold // Science. 2006. V. 313. P. 233–236.
16. *Батурин Г.Н., Фишер Э.И., Фишер В.Л.* О содержании золота в железомарганцевых конкрециях океана // ДАН. 1984. Т. 275. № 2. С. 421–424.
17. *Батурин Н.Г., Дубинчук В.Т., Рашидов В.А.* Эндогенное золото и ртуть в морских Fe-Mn отложениях // Геология морей и океанов: Матер. XX Междунар. науч. конфер. (Школы) по морской геологии. Т. II. М.: ГЕОС. 2013. С. 248–252.
18. *Батурин Г.Н., Коноплева Е.В., Дубинчук В.Т., Мельников М.Е.* Платина и золото в железомарганцевых корках Тихого Океана // Океанология. 2005. Т. 45. № 2. С. 286–294.

NATURE OF NATIVE GOLD IN FERROMANGANESE CRUSTS ON THE NORTHWEST PACIFIC OCEAN SEAFLOOR

V. V. Ivanov[a,#], Academician of the RAS A. I. Khanchuk[a], and P. E. Mikhailik[a]

[a] *Far Eastern Geological Institute, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, Vladivostok, Russian Federation*
[#] *E-mail: d159327@yandex.ru*

SEM-EDS analysis of cobalt-rich Fe-Mn crusts (CRFMC) and their substrate rocks from the northwestern Pacific Ocean's Gummy Bear seamount and the sub-equatorial Pacific Ocean's Magellan seamounts (guyots Ilyicheva and Vulcanolog) revealed presence of accessory (0.6–40 μm) two- and three-component minerals of the Ag–Au–Cu system, which is indicative of wider distribution of authigenic gold mineralization than one would expect for such deposits. A concept for biogeochemical genesis of these natural alloys was proposed, including the processes of biosorption, bioaccumulation and biotransformation of metal ions by microbial cells to their metallic nano- and microforms.

Keywords: Fe–Mn crusts, authigenic gold, biomineralization, guyots, Pacific Ocean