

УДК 504.422

ГЕОХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ ГРУППЫ ПЛАТИНЫ В ЖЕЛЕЗОМАРГАНЦЕВОЙ КОРКЕ ГАЙОТА ДЕТРОЙТ, ТИХИЙ ОКЕАН

© 2021 г. Е. Д. Бережная^{1, *}, А. В. Дубинин¹, Е. Н. Золигина^{1, 2}, Е. В. Михайлик³¹Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, Москва, Россия²Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия³Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, Владивосток, Россия

*e-mail: evgeniya.berezhnaya@gmail.com

Поступила в редакцию 14.10.2019 г.

После доработки 05.11.2019 г.

Принята к публикации 16.12.2019 г.

Океанские гидрогенные Fe–Mn корки обогащены платиной, при этом палладий в них не накапливается. Механизм поступления платины в корки остается дискуссионным. По содержаниям остальных платиноидов в корках значительно меньше данных. В работе изучено послонное распределение элементов группы платины (Pd, Ru, Ir, Pt) в железомарганцевой корке гайота Детройт (северо-западная часть Тихого океана). На основании исследования корреляционных связей макро- и микроэлементов показано, что во всех горизонтах, кроме нижнего, накопление платиноидов (Ru, Ir, Pt) происходит за счет гидрогенного источника на взвешенных оксигидроксидах железа и марганца. Повышенные содержания платины в нижнем горизонте корки также связаны с ее поставкой из воды, однако наиболее вероятным исходным источником платины служили процессы гальмиролиза подстилающих базальтов.

Ключевые слова: Fe–Mn корки, Тихий океан, элементы группы платины, кобальт, церий

DOI: 10.31857/S0030157421010032

ВВЕДЕНИЕ

Океанские железомарганцевые корки привлекают внимание исследователей в течение многих десятилетий. Растущий интерес к ним в настоящее время обусловлен высоким ресурсным потенциалом относительно редких и редкоземельных элементов. Железомарганцевые корки формируются в результате осаждения взвешенных оксигидроксилов железа и марганца на субстрат, который может быть представлен вулканическими или осадочными породами. Накопление микроэлементов в этих железомарганцевых отложениях океана происходит за счет процессов сорбции и соосаждения [21, 24, 30]. Вариации минерального и химического состава железомарганцевых корок связаны с источниками элементов и условиями рудоотложения (окислительно-восстановительный потенциал, скорость роста, активность придонных течений, близость источников вещества). Полученные данные по химическому и минеральному составу корок позволили выявить основные закономерности распределения химических элементов и использовать индикаторные свойства некоторых из них для оценки скорости роста, источников вещества и генезиса. Например, для определения источников вещества используют составы и содержания

РЗЭ и аномальное поведение церия [4], кобальт – для оценки скорости роста [35], а изотопные составы гафния и неодима – для реконструкции циркуляции водных масс [31]. Элементы платиновой группы (ЭПГ) сравнительно мало изучены в железомарганцевых корках. Лишь небольшая часть публикаций, посвященных железомарганцевым отложениям океана, включает в себя данные о содержаниях платиноидов, при этом отсутствует систематика по их распределению в корках и конкрециях. В океане платиноиды фракционируют из-за различий в степенях окисления [38]. Основные сводки данных по содержанию платиноидов в железомарганцевых корках и конкрециях приведены в работах [17, 25]. Было показано, что платина поступает в корки в результате сорбции и соосаждения из морской воды и не накапливается в гидротермальных и диагенетических образованиях [29, 40].

В данной работе исследовано распределение платиноидов на вертикальном разрезе железомарганцевой корки гайота Детройт (Тихий океан). Цель проведенных исследований – показать различие в поведении платиноидов на разных этапах образования корки и определить возможные источники поступления ЭПГ.

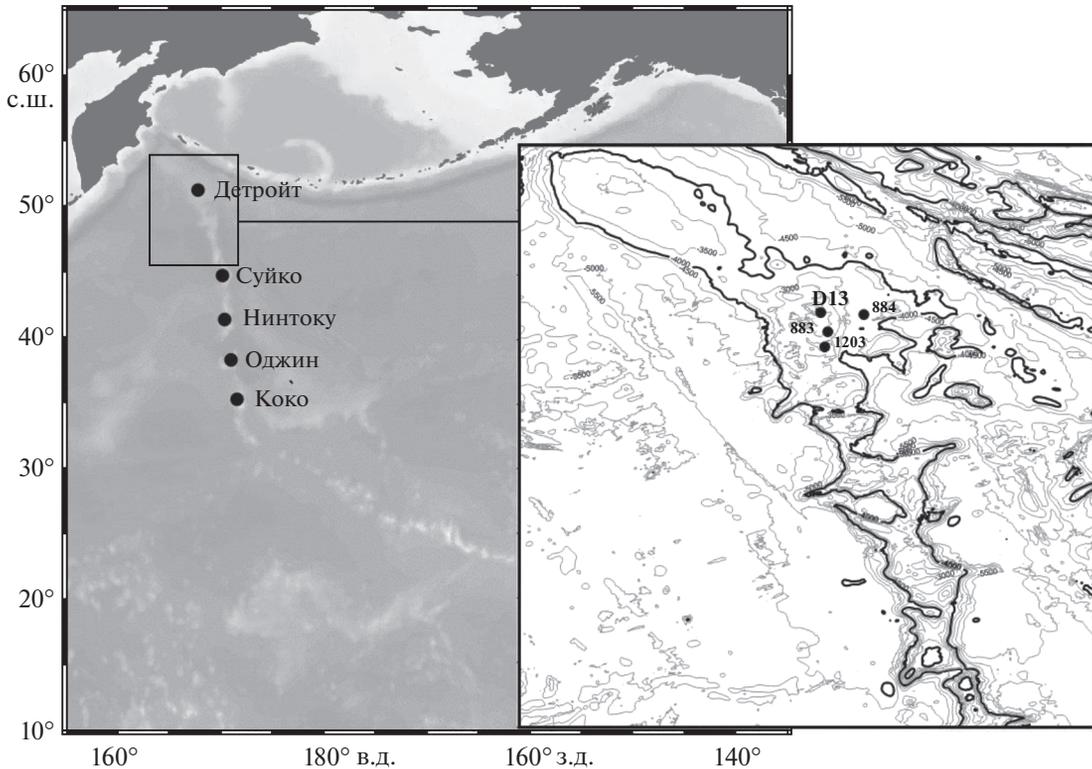


Рис. 1. Расположение гайота Детройт и станции отбора исследуемой корки D13, станций глубоководного бурения ODP 883, 884, 1203.

МЕСТО ОТБОРА ПРОБ

Гайот Детройт входит в цепь подводных гор Императорского хребта, которые возникли в результате движения Тихоокеанской плиты над гавайской горячей точкой (рис. 1). Гайоты Детройт и Мейджи являются самыми древними вулканами хребта. Глубоководное бурение гайота Детройт проводилось в 145 и 147 рейсах “JOIDES Resolution”. Его фундамент представлен толеитовыми базальтами, возраст которых составляет около 81 млн лет [27]. Осадочные породы, перекрывающие лавы, датируются кампаном (76 млн лет, суб-аэральная стадия) и маастрихтом (66 млн лет назад, подводные излияния). Позже было показано, что вулкан оставался активным на протяжении всего эоцена (до 34 млн лет назад) [28]. Тело гайота, за исключением высоких конусов, покрыто мощным осадочным чехлом, в котором выделены 5 крупных горизонтов. Толща I – глины, содержащие диатомеи и кварц, а также обломки пород ледового разноса (0–86.9 м); толща II – диатомовые илы (87–458 м); толща III – переслаивание карбонатно-диатомовых и диатомово-наннофоссилиевых илов (458–652 м); толща IV – наннофоссилиевый мел, обогащенный глинисто-пепловым материалом (652–814 м); толща V – глины

и пеплы (814–830 м), перекрывающие базальты фундамента [39].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Железомарганцевая корка D13 была драгирована в рейсе 91-AV-19/4 (1991 г.) НИС “Академик Александр Виноградов” со склона северного вулканического конуса с глубины 1650 м (51°29.6′–51°29.1′ с.ш.; 167°38.6′–167°38.9′ в.д.). Ее максимальная толщина составила 150 мм. Для корки характерно плитчатое строение, наблюдаются послойные и поперечные трещины (рис. 2). Корка двухслойная, верхняя часть образца толщиной 18 мм буровато-коричневого цвета характеризуется плойчатой и столбчатой ультраструктурами. Нижний слой толщиной 102 мм – смоляно-черный антрацитовидный с коломорфно-ячеистой ультраструктурой [9]. Образцы были отобраны по разрезу корки сверху вниз, горизонт D13-8 соответствует буроугольному слою, остальные восемь горизонтов соответствуют антрацитовидному слою.

Минеральный состав слоев корки был изучен П.Е. Михайликом и соавторами [9] методом порошковой дифрактометрии. Образцы анализировались в воздушно-сухом состоянии и после прогрева при 105°C на приборе Rigaku MiniFlex II

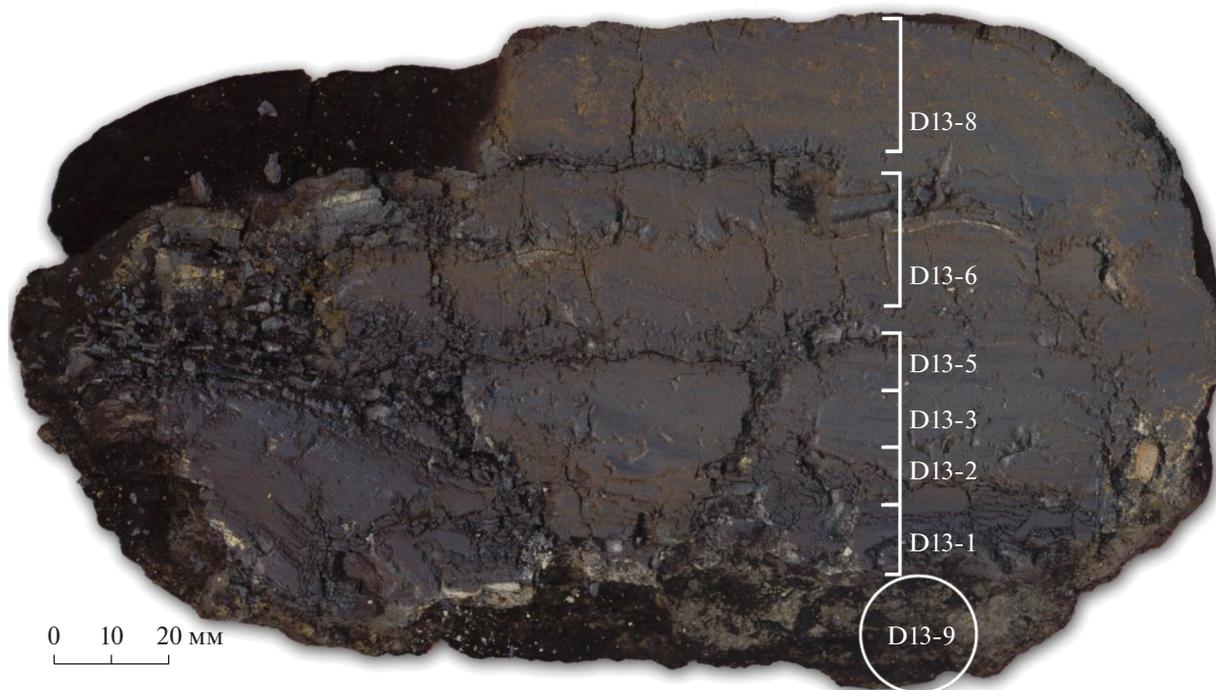


Рис. 2. Разрез железомарганцевой корки D13.

(Япония). В составе корки абсолютно преобладает вернадит, в нижнем горизонте отмечен бернесит, 10 \AA – манганит и франколит. Количество нерудных минералов максимально в верхнем слое.

Железо, Mn, Ti, Ca и Al были проанализированы методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) на приборе SpectrAA 220 фирмы Varian. Анализ редкоземельных и редких элементов проводили методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП МС) на приборе Agilent 7500a в растворах 5% HNO_3 с двумя внутренними стандартами (In и Re). Воспроизводимость определения методами ИСП МС и ААС варьировала в пределах 3–5 отн. %. Правильность методов определения контролировалась образцами стандартного состава: базальт (BCR-2), андезит (AGV-2), Fe-Mn конкреции (СДО-4, NOD-A-1 и NOD-P-1) и Fe-Mn корка (СДО-7). Данные по содержанию фосфора были получены спектрофотометрически [5]. Элементы группы платины и золото определяли методом ИСП МС после анонообменного концентрирования [14]. Анализ выполнялся с использованием метода стандартной добавки и контролировался внешней калибровкой по стандартным растворам. Концентрации ЭПГ в контрольном опыте определялись по стандартным растворам (High-PurityStandarts, USA). Для оценки влияния дрейфа прибора на определения использовался внутренний стандарт In-Re концентрацией 10 нг/г в каждой пробе. На индий нормализовали легкие платиноиды, на рений – тяжелые платиноиды.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Результаты химического анализа слоев железомарганцевой корки D13 представлены в таблице 1.

Исследуемая железомарганцевая корка неоднородна по составу. Элементы макросостава изменяются в широком диапазоне: содержания марганца варьируют от 18 до 27 мас. %, железа – от 11 до 19 мас. %, алюминия – от 0.2 до 1.8 мас. %. Величина Mn/Fe варьирует от 0.9 до 2.3. Самые низкие значения Mn/Fe (0.9) наблюдаются в двух поверхностных слоях, они соответствуют минимальному содержанию марганца (18 мас. %). Наибольшее Mn/Fe отмечается в нижнем горизонте корки (2.3). Концентрация фосфора не превышает 0.42 мас. %. Содержание кобальта изменяется от 2128 до 3532 мкг/г. Вариации никеля и меди достигают заметных величин (2149–7512 мкг/г никеля, 239–1227 мкг/г меди). Все исследованные слои корки относятся к водородному типу железомарганцевых образований, что подтверждается их расположением на тройной диаграмме Fe-Mn-10(Co + Ni + Cu) (рис. 3).

Состав редкоземельных элементов корки D-13 характеризуется высоким содержанием P3Э, типичным для водородных корок Тихого океана [20]. Сумма P3Э достигает 0.25 мас. %. Во всех слоях наблюдается положительная цериевая аномалия (Ce an), величина которой рассчитана относительно Постархейского сланца (PAAS) [36]. Она растет сверху вниз от Ce an = 1.5 до Ce an = 3.1

Таблица 1. Химический состав железомарганцевой корки D13

| Элемент | Образец | | | | | | |
|-------------------|--------------|-------|-------|-------|-------|--------|---------|
| | D13-8 | D13-6 | D13-5 | D13-3 | D13-2 | D13-1 | D13-9 |
| | горизонт, мм | | | | | | |
| | 0–30 | 30–50 | 55–65 | 65–75 | 75–85 | 85–100 | 100–120 |
| Mn | 17.8 | 18.0 | 25.1 | 26.5 | 21.4 | 22.3 | 24.7 |
| Fe | 18.8 | 19.4 | 13.5 | 12.3 | 16.1 | 13.3 | 10.8 |
| Al | 0.83 | 0.75 | 0.24 | 0.62 | 0.63 | 0.66 | 1.76 |
| P | 0.42 | 0.37 | 0.41 | 0.28 | 0.29 | 0.27 | 0.42 |
| Li | 4.1 | 4.6 | 5.8 | 14.2 | 5.2 | 5.9 | 26.9 |
| Be | 3.6 | 4.9 | 3.4 | 3.0 | 4.1 | 4.0 | 2.4 |
| Ti | 6051 | 7494 | 6812 | 5191 | 6652 | 7526 | 6830 |
| V | 634 | 627 | 646 | 578 | 560 | 506 | 452 |
| Co | 2580 | 2317 | 2829 | 2764 | 3198 | 3532 | 2128 |
| Ni | 1680 | 2053 | 4076 | 4427 | 2366 | 2149 | 7512 |
| Cu | 239 | 331 | 499 | 864 | 729 | 771 | 1227 |
| Zn | 424 | 512 | 497 | 655 | 513 | 477 | 820 |
| As | 269 | 251 | 242 | 181 | 192 | 181 | 123 |
| Rb | 5.7 | 6.7 | 3.6 | 6.6 | 4.9 | 4.9 | 12.4 |
| Sr | 1362 | 1412 | 1483 | 1366 | 1446 | 1428 | 1010 |
| Y | 184 | 178 | 159 | 141 | 151 | 144 | 157 |
| Mo | 533 | 467 | 618 | 512 | 386 | 363 | 399 |
| Cd | 2.77 | 2.67 | 4.35 | 5.02 | 2.51 | 2.44 | 5.73 |
| Cs | 0.29 | 0.37 | 0.16 | 0.29 | 0.16 | 0.18 | 0.51 |
| Ba | 1338 | 1595 | 1729 | 2694 | 2018 | 1973 | 3126 |
| W | 74.0 | 75.2 | 97.7 | 109.7 | 87.2 | 77.1 | 89.9 |
| Tl | 33.8 | 37.5 | 38.3 | 24.7 | 26.5 | 26.5 | 37.0 |
| Pb | 1323 | 1689 | 1727 | 1450 | 1471 | 1448 | 966 |
| Bi | 15.7 | 17.6 | 26.5 | 23.8 | 22.4 | 26.9 | 13.2 |
| Th | 24.8 | 25.8 | 22.5 | 14.2 | 18.3 | 20.4 | 15.8 |
| U | 11.6 | 11.7 | 13.0 | 10.9 | 11.7 | 11.4 | 7.3 |
| (Fe + Mn)/Ti | 60 | 50 | 57 | 75 | 56 | 47 | 52 |
| Mn/Fe | 0.9 | 0.9 | 1.9 | 2.1 | 1.3 | 1.7 | 2.3 |
| La | 267 | 322 | 265 | 217 | 256 | 243 | 190 |
| Ce | 890 | 1310 | 1440 | 1344 | 1652 | 1663 | 953 |
| Pr | 58.6 | 75.4 | 62.8 | 50.5 | 62.3 | 57.7 | 44.4 |
| Nd | 253 | 317 | 264 | 212 | 256 | 236 | 193 |
| Sm | 54.4 | 68.1 | 57.4 | 46.2 | 56.3 | 51.5 | 43.4 |
| Eu | 13.7 | 16.6 | 14.0 | 11.2 | 13.5 | 12.4 | 10.8 |
| Gd | 58.6 | 68.3 | 57.3 | 45.6 | 52.7 | 48.2 | 44.9 |
| Tb | 9.4 | 10.9 | 9.6 | 7.7 | 8.8 | 8.1 | 7.2 |
| Dy | 53.1 | 59.1 | 52.4 | 42.7 | 47.8 | 44.6 | 40.4 |
| Ho | 11.2 | 12.1 | 10.9 | 9.0 | 9.8 | 9.3 | 8.6 |
| Er | 29.8 | 31.2 | 29.1 | 24.3 | 26.6 | 25.3 | 22.7 |
| Tm | 3.9 | 4.1 | 3.9 | 3.3 | 3.6 | 3.5 | 3.0 |
| Yb | 26.8 | 28.1 | 27.0 | 23.3 | 25.3 | 24.4 | 20.9 |
| Lu | 4.3 | 4.4 | 4.3 | 3.7 | 4.0 | 4.0 | 3.4 |
| ΣREE | 2430 | 2475 | 2040 | 2297 | 2328 | 1734 | 1587 |
| LREE/HREE | 0.75 | 0.78 | 0.69 | 0.74 | 0.85 | 0.70 | 0.68 |
| Cean (PAAS) | 1.5 | 1.8 | 2.5 | 2.8 | 2.9 | 3.1 | 2.2 |
| Ru | 6.9 | 10.3 | 9.2 | 8.5 | 9.8 | 11.4 | 8.0 |
| Pd | 0.8 | 1.4 | 1.5 | 1.9 | 1.6 | 2.4 | 1.0 |
| Ir | 1.4 | 3.1 | 3.2 | 2.9 | 2.1 | 9.3 | 3.7 |
| Pt | 71 | 106 | 157 | 216 | 218 | 413 | 545 |
| Au | 0.2 | 0.6 | 0.3 | 0.3 | 0.4 | 1.0 | 0.2 |
| V роста, мм/млн л | 3.9 | 4.8 | 3.6 | 3.8 | 2.8 | 2.2 | 5.1 |

Примечание. Содержания Fe, Mn, Al, P приведены в %, элементов группы платины и золота – в нг/г, остальных элементов – в мкг/г.

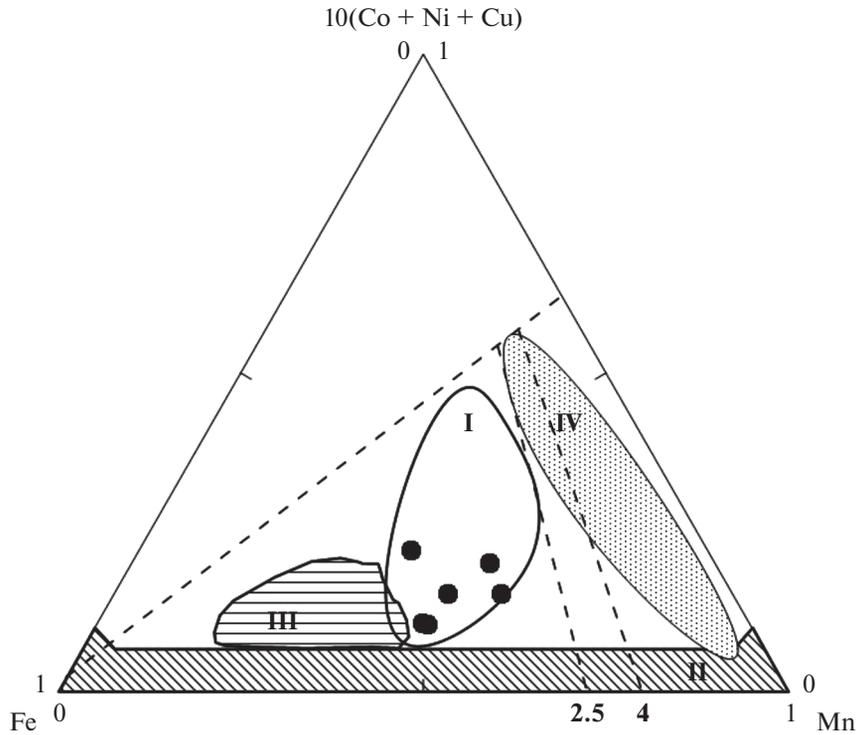


Рис. 3. Состав слоев железомарганцевой корки гайота Детройт в координатах Fe-Mn-10 × (Co + Ni + Cu): I – поле глубоководных пелагических конкреций и гидrogenных корок; II – поле гидротермальных Fe-Mn отложений; III – поле гидротермальных металлоносных осадков; IV – диагенетические конкреции окраин пелагиали океанов [3, 15].

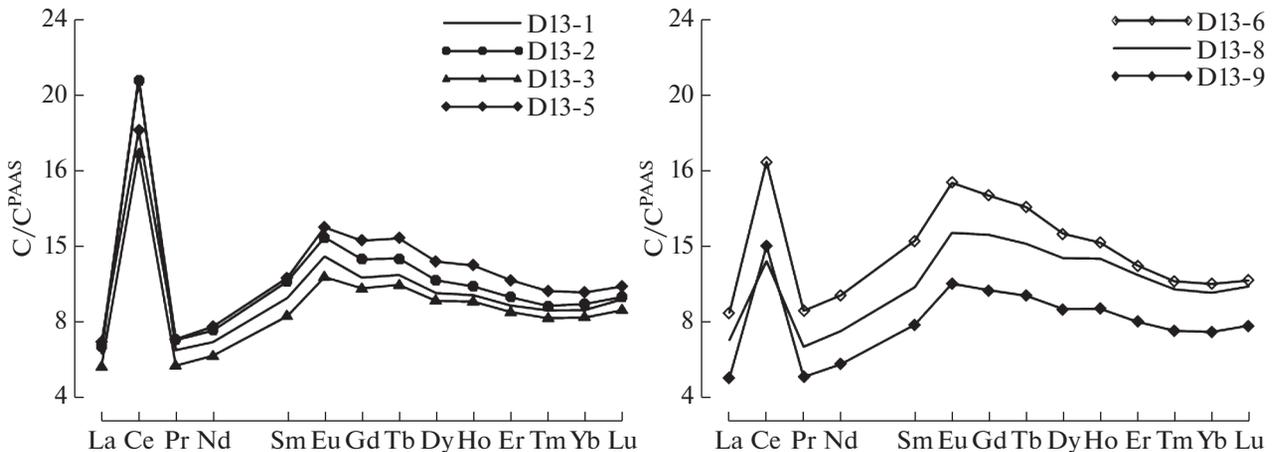


Рис. 4. Составы редкоземельных элементов в железомарганцевой корке D13, нормализованные на сланец PAAS [36].

за исключением нижнего горизонта корки (2.2) (рис. 4). В корке наблюдается дефицит легких РЗЭ ($L/N^{PAAS} = 0.68-0.85$), который характерен для гидrogenных океанских корок. Минимальные значения суммы Σ РЗЭ и L/N обнаружены в нижнем горизонте корки. На рис. 5 представлены составы редкоземельных элементов и иттрия в координатах Ce an–Nd, Ce an–Y/Ho (рис. 5) [12]. Исследуемые слои корки находятся в поле гидrogenных железомарганцевых образований.

Содержание платины в корке D-13 возрастает от поверхности (71 нг/г) к нижнему слою (545 нг/г) почти на порядок. Концентрации остальных платиноидов значительно ниже. Их максимальное накопление наблюдается в слое D-13-1, где содержания рутения достигают 11.4 нг/г, палладия 2.4 нг/г, иридия 9.3 нг/г.

На основании корреляционного анализа были выделены следующие ассоциации микроэлементов с элементами макросостава: группа железа: Fe, As, Y, Th, РЗЭ (за исключением Ce), группа

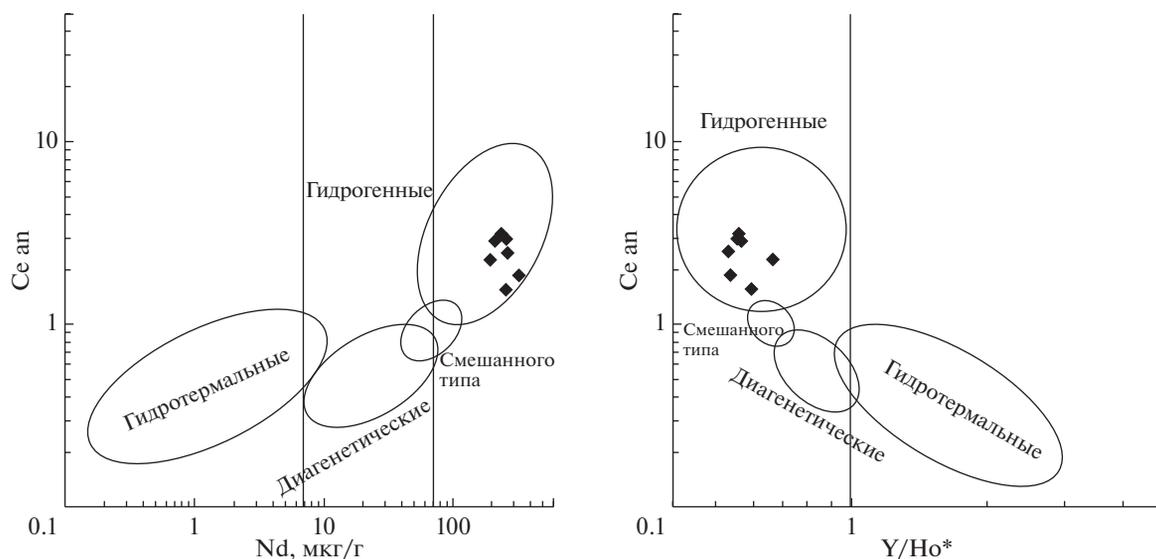


Рис. 5. Состав слоев железомарганцевой корки гайота Детройт в координатах Ce an–Nd и Ce an–Y/No* [12].

марганца: Mn, Ni, Cu, Zn, Cd, W, группа алюмосиликатов: Al, Li, Rb, Cs. Для платины наблюдаются высокие коэффициенты корреляции с медью ($R = 0.90$), литием ($R = 0.75$), барием ($R = 0.78$), отрицательная корреляция с железом ($R = -0.78$) и связанными с ним элементами (As, PЗЭ, кроме Ce). Остальные платиноиды коррелируют между собой ($R > 0.70$), наблюдается положительная связь кобальта и палладия ($R = 0.79$), рутения и церия ($R = 0.85$).

Скорости роста слоев корки были рассчитаны по кобальтовому хронометру согласно уравнению V (мм/млн лет) = $0.68 / [Co (\%) \times 50 / (Fe + Mn)]^{1.67}$ [20, 35]. Скорость варьировала от 2 (горизонт D13-1) до 5 мм/млн лет (нижний горизонт D13-9). Учитывая скорость роста слоев и толщину корки, можно предполагать, что корка начала расти около 33 млн лет назад. По данным [8, 9], начало роста корки соответствует позднему олигоцену (28–30.4 млн лет).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Железомарганцевая корка D13 сложена вернадитом и относится к гидрогенным образованиям. Нижний слой корки D13-9 значительно отличается по минеральному и химическому составу от остальных горизонтов. В нем присутствуют минералы 10 Å-манганита и бернессита, что может быть связано с гидротермальным или диагенетическим поступлением марганца. Влияние этих источников вещества не настолько велико, чтобы найти отражение в известных диаграммах (рис. 3, 5), однако оно привело к изменению химического состава нижнего слоя корки. Так, содержания никеля, меди, цинка и лития в нем повышены относительно остальных горизонтов, железа и

мышьяка – понижены. Накопление меди, никеля, цинка и лития связано с их вхождением в структуру бернессита и 10 Å-манганита [19]. Вероятно, что отличия в химическом и минеральном составе нижнего слоя корки связаны с диагенетическими изменениями вещества. В результате снижения редокс-потенциала среды могло произойти частичное восстановление марганца и его переотложение в виде более устойчивых минералов [23].

Гидрогенные железомарганцевые образования характеризуются высокими коэффициентами накопления элементов с переменной валентностью (Co, Ce, Tl, Te). Кобальт, накапливаясь на MnO_2 в результате сорбции и последующего окисления (Co(II) → Co(III)), является наиболее заметным индикатором гидрогенного поступления вещества [35]. В отличие от кобальта, окисление церия возможно не только на MnO_2 , но и на Fe(III) [41]. В условиях диагенетического восстановления марганца он менее подвижен за счет связывания с оксигидроксидом железа [6]. Распределение иридия и рутения близко к распределению кобальта, их максимальные содержания наблюдаются на горизонте D13-1 (рис. 6). Платина ведет себя отлично от остальных платиноидов, ее содержания увеличиваются сверху вниз, достигая максимума в нижнем слое. Известно, что механизмом накопления платины является сорбция на оксигидроксидах железа и марганца и последующее окисление Pt(II) до Pt(IV) на δ - MnO_2 с образованием связи Mn–O–Pt. Экспериментально это подтверждено с помощью методов исследования тонкой структуры спектров рентгеновских лучей (XANES и EXAFS) [18, 34]. Если рассматривать содержание кобальта и величину аномалии церия как индикаторы гидрогенного поступ-

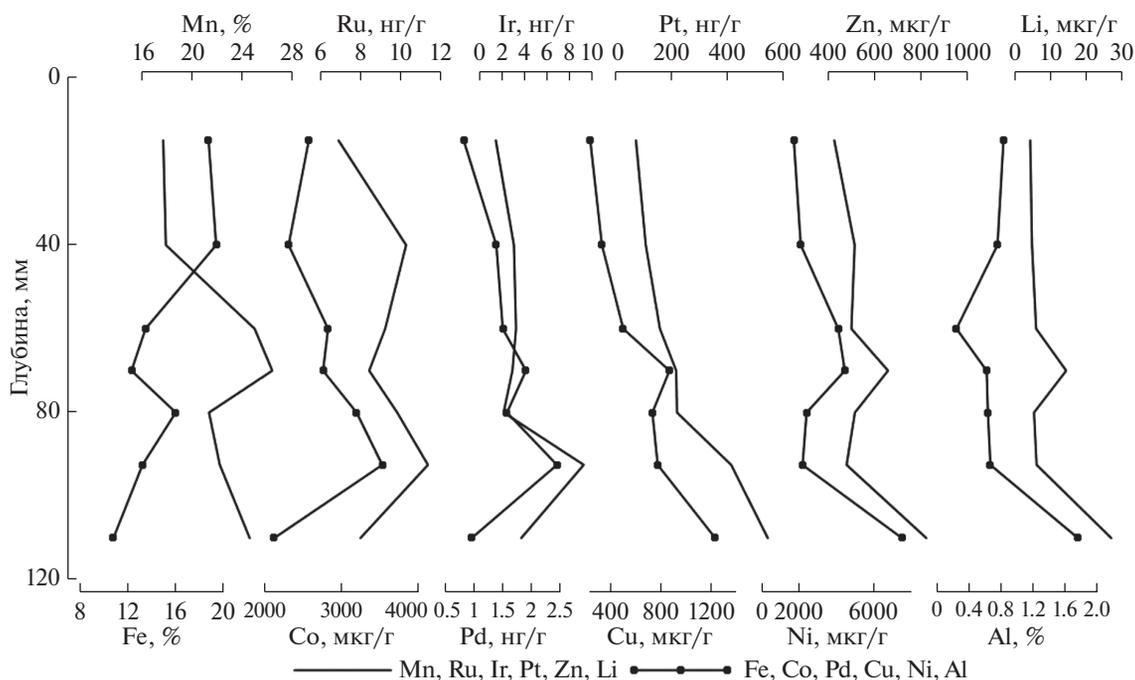


Рис. 6. Распределение элементов по разрезу корки.

ления вещества, то очевидно, что накопление платины в нижнем горизонте не соответствует ее накоплению только за счет гидрогенной поставки вещества (рис. 7). Распределение ее содержаний показывает, что имеет место либо другой механизм накопления, либо сказывается влияние дополнительного источника.

Повышенное накопление платины в нижней части корок неоднократно описано в литературе. Содержания платины в корках Маршалловых островов увеличивались в нижних горизонтах корки и составляли от 120 до 930 нг/г [26]. В железомарганцевых корках подводных гор центральной части Тихого океана содержания платины варьировали от 140–1020 нг/г [22]. Авторы выделили 2 генерации корок – старые и молодые. Содержания платины в корках старой генерации были заметно выше (630 нг/г против 390 нг/г). В корке Гавайских островов разброс содержаний платины составлял от 230 до 1120 нг/г, а в корке подводной горы Маккин, Кирибати – от 240 до 940 нг/г [43]. Авторы обнаружили корреляцию платины с барием и медью и заключили, что накопление платины связано с биологическими процессами. В исследовании профиля платины в корке с подводной горы Шумана была показана связь максимумов содержаний платины с эпизодами фосфатонакопления [42].

Обогащение платиной нижнего слоя корки D13 не связано с фосфатизацией, так как в ней не было обнаружено повышенных содержаний фосфора и стронция, характерных для фосфатизированных корок. Отличия в составе нижнего слоя корки

от остальных могут быть следствием локального диагенеза, что привело к изменению минерального состава и обогащению нижнего слоя Ba, Cu, Ni, Zn и Li. Об этом свидетельствует и состав РЗЭ. Содержания трехвалентных РЗЭ понижены относительно более молодых горизонтов, меньше величина аномалии церия [6].

Обогащение платиной нижнего горизонта корки за счет гидротермального поступления также маловероятно. Содержания платины и остальных платиноидов в гидротермальных корках ниже, чем в гидрогенных или диагенетических образованиях [40]. В них не наблюдается значительного фракционирования платины и палладия. Состав ЭПГ в гидротермальных корках и металлоносных осадках наследует соотношения платиноидов, характерных для морской воды и MORB (англ. mid-ocean ridge basalts – базальтов срединно-океанических хребтов) [16, 40]. Такой состав платиноидов формируется из-за быстрого связывания платиноидов оксигидроксидами железа и марганца. Величина Pt/Pd в нижнем горизонте составляет 570, что указывает на значительное фракционирование платины и палладия.

При изучении железомарганцевых корок методами электронной микроскопии зачастую в них обнаруживают платину в виде частиц самородных металлов и интерметаллидов [1, 2, 10]. Авторы исследований предполагают, что появление самородных металлов группы платины является результатом подводного выветривания базальтов гайотов или действия гидротермальных флюидов. Как правило, в обнаруживаемых зернах благород-

ных металлов наряду с платиной присутствуют палладий, золото и родий [1, 7, 10]. На горизонте D13-9 наблюдаются повышенные содержания платины, при этом содержания остальных платиноидов и золота заметно более низкие и не превышают содержания в других слоях корки (табл. 1). В земной коре распространенность ЭПГ можно представить в виде ряда $Pt > Pd > Ru > Rh > Ir$, в морской воде последовательность в ряду другая $Pt > Rh > Pd > Ru > Ir$. В результате избирательной сорбции и десорбции на оксигидроксидах Fe и Mn распространенность платиноидов в железомарганцевых образованиях выглядит следующим образом: $Pt > Ru > Rh > Ir > Pd$ [25]. По-видимому, накопление платины в нижнем горизонте корки происходило из морской воды, как и в остальной корке, что объясняет наблюдаемое фракционирование платиноидов.

Вероятным объяснением повышенных содержаний платины на начальном этапе развития корки служит дополнительный источник поступления платины в морскую воду. Таким источником платины в нижних слоях корки могут быть подстилающие базальты, слагающие гайот Детройт. В результате взаимодействия базальтов с щелочной океанской водой происходит разрушение алюмосиликатной матрицы пород и окисление Fe(II) до Fe(III), что инициирует рост железомарганцевых корок [32, 33]. Источником повышенных содержаний алюминия, рубидия и цезия в нижнем горизонте корки D13 (табл. 1) являются вулканокластический материал и продукты его изменения. Платина и Pd становятся подвижными при взаимодействии срединно-океанических базальтов с морской водой [37]. Содержания платины в базальтах гавайского типа составляют 2.3 нг/г, что на восемь порядков превышает концентрацию платины в морской воде. При физическом и химическом выветривании базальтов в морской воде вблизи гайота могут быть созданы повышенные концентрации платины, которая сорбировалась преимущественно относительно остальных платиноидов на оксигидроксидах железа и марганца и накапливалась в составе железомарганцевых корок. Палладий, который более подвижен в морской воде и не склонен к изменению степени окисления в океанских условиях, в железомарганцевых корках практически не накапливается, поэтому наблюдается высокая величина Pt/Pd (570) в нижнем горизонте образца D13. На более поздних этапах развития корки интенсивность выветривания магматических пород гайота Детройт заметно снижается за счет накопления на его склонах осадочного материала и продуктов переработки базальтов. Уменьшились фоновые концентрации платины в придонной океанской воде, что сказалось на уменьшении содержания платины в более молодых горизонтах корки.

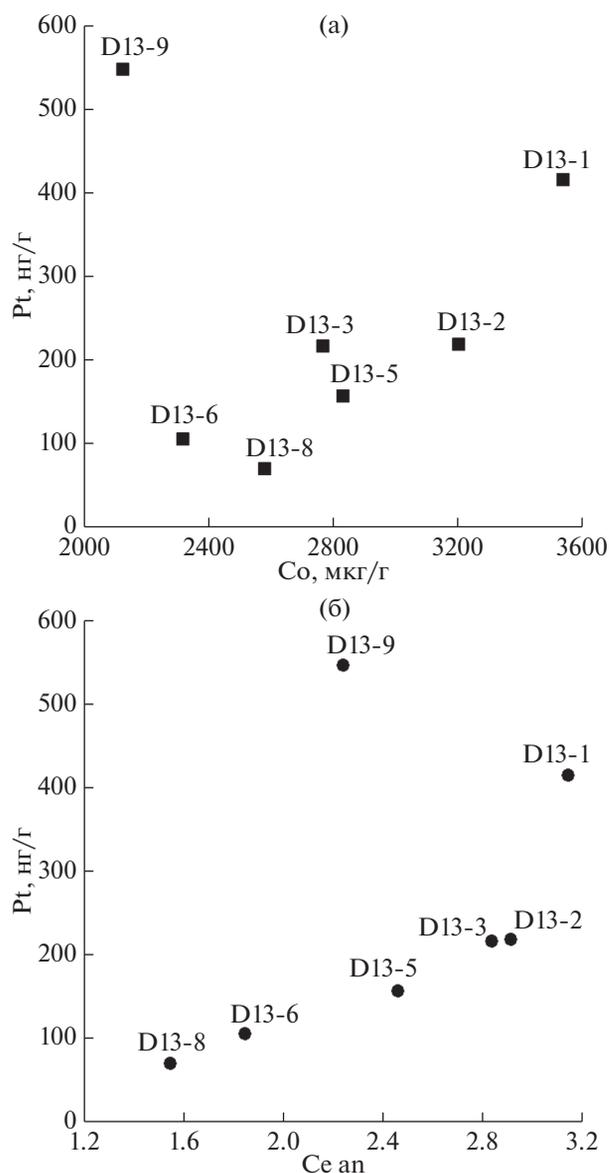


Рис. 7. Зависимость содержания платины от концентраций кобальта (а) и величины аномалии церия (б) в корке D13.

Общая гидрогенная поставка платины и кобальта в корках и конкрециях приводит к тому, что оба элемента тесно коррелируют между собой [11, 13, 40]. Обогащение платиной нижней части корок не связано с накоплением кобальта [23, 42, 43]. Потеря положительной связи между кобальтом и платиной может быть результатом дополнительного поступления платины. Ее поставка возможна из придонных вод, обогащенных платиной за счет гальмиролиза на ранних этапах эволюции гайота. Платина может быть индикатором поступления вещества в корки из гальмиролитического источника, который очень сложно заметить на основании поведения других элементов. Для подтверждения данного явления требуется исследование.

дование большего количества образцов корок и экспериментальные данные.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В железомарганцевой корке D13 гайота Детройт (Императорский хребет, Тихий океан) было послонно изучено распределение элементов группы платины. Корка D13 по величине Mn/Fe и накоплению кобальта, никеля и меди относится к коркам гидрогенного типа. Нижний горизонт корки обогащен марганцем в результате диагенетической поставки вещества, о чем свидетельствует появление в его минеральном составе бернессита и 10 Å-манганита и повышенных содержаний лития, никеля, меди, бария и цинка. Содержание элементов группы платины (Σ ЭПГ) варьирует в пределах от 80 до 558 нг/г и достигает максимума в нижнем горизонте. Распределение платины, иридия и рутения тесно связано с накоплением кобальта и величиной аномалии церия, что свидетельствует об их гидрогенном источнике. Аномальное накопление платины на нижнем горизонте (575 нг/г) может быть результатом поступления платины из океанской воды, концентрация Pt в которой была повышена на начальных этапах эволюции вулканических пород гайота за счет их гальмиролиза.

Источники финансирования. Работа по определению платиноидов была выполнена за счет средств РНФ 18-17-00015, определение остальных элементов химического состава проводилось за счет средств гранта РФФИ 17-05-00339, обработка данных и интерпретация результатов – за счет средств госзадания № 0149-2019-0005.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Астахова Н.В. Благородные металлы в железомарганцевых образованиях Дальневосточных морей: источники поступления // *Океанология*. 2017. Т. 57. № 4. С. 618–627.
2. 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.
3. Волков И.И., Дубинин А.В. Редкоземельные элементы в гидротермальных накоплениях железа и марганца в океане // *Литол. полезн. ископ.* 1987. № 6. С. 40–56.
4. Дубинин А.В. Геохимия редкоземельных элементов в океане. М.: Наука, 2006. 360 с.
5. Дубинин А.В., Свальнов В.Н., Бережная Е.Д. и др. Геохимия редких и рассеянных элементов в осадках и марганцевых микроконкрециях Ангольской котловины // *Литол. полезн. ископ.* 2013. № 3. С. 191–214.
6. Дубинин А.В., Успенская Т.Ю. Геохимия и особенности процесса марганцевого рудообразования в осадках биопродуктивных зон океана // *Литол. полезн. ископ.* 2006. № 1. С. 3–18.
7. Колесник О.Н., Астахова Н.В. Зерна цветных и благородных металлов в железомарганцевых образованиях и магматических породах подводных вулканов Японского моря // *Океанология*. 2018. Т. 58. № 1. С. 80–88.
8. Михайлик Е.В., Ханчук А.И., Михайлик П.Е. и др. Первая находка видимого золота в железомарганцевых корках Тихого океана // *Докл. РАН*. 2013. Т. 449. № 5. С. 574–577.
9. Михайлик П.Е., Ханчук А.И., Михайлик Е.В. и др. Самородное золото в железомарганцевых корках гайота Детройт (Императорский хребет, Тихий океан) // *Вестн. ДВО РАН*. 2014. № 4. С. 13–24.
10. Торохов М.П., Мельников М.Е. Акцессорные минералы в гидрогенных железо-марганцевых корках Тихого океана-россыпной механизм накопления // *Докл. РАН*. 2005. Т. 405. № 4. С. 511–513.
11. Banakar V.K., Hein J.R., Rajani R.P., Chodankar A.R. Platinum group elements and gold in ferromanganese crusts from Afanasiy Nikitin seamount, equatorial Indian Ocean : Sources and fractionation // *J. Earth Syst. Sci.* 2007. V. 116. № 1. P. 3–13.
12. Bau M., Schmidt K., Koschinsky A. et al. Discriminating between different genetic types of marine ferromanganese crust and nodules based on rare earth elements and yttrium // *Chem. Geology* 2014. № 381. P. 1–9.
13. Berezhnaya E., Dubinin A., Rimskaya-Korsakova M., Safin T. Accumulation of platinum group elements in hydrogenous Fe-Mn crust and nodules from the Southern Atlantic Ocean // *Minerals*. 2018. V. 8. № 275.
14. Berezhnaya E.D., Dubinin A.V. Determination of platinum group elements and gold in ferromanganese nodule reference samples // *Geostand. Geoanal. Res.* 2017. V. 41. № 1. P. 137–145.
15. Bonatti E., Kraemer T., Rydell H. Classification and genesis of submarine iron-manganese deposits // *Ferromanganese deposits of the ocean floor* / Horn D. (Ed.). Washington (DC): NSF, 1972. P. 149–165.
16. Cave R.R., Ravizza G.E., German C.R. et al. Deposition of osmium and other platinum-group elements beneath the ultramafic-hosted Rainbow hydrothermal plume // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2003. № 210. P. 65–79.
17. Conrad T., Hein J.R., Paytan A., Clague D.A. Formation of Fe-Mn crusts within a continental margin environment // *Ore Geol. Rev.* 2017. V. 87. P. 25–40.
18. Corcoran L. Platinum stable isotope fractionation and adsorption on marine ferromanganese oxide substrates. PhD thesis. Victoria University of Wellington, 2016. 203 p.
19. Dymond J., Lyle M., Finney B. et al. Ferromanganese nodules from MANOP Sites H, S, and R – Control of mineralogical and chemical composition by multiple accretionary processes // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1984. V. 48. № 5. P. 931–949.
20. Frank M., O’Nions R.K., Hein J.R., Banakar V.K. 60 Myr records of major elements and Pb-Nd isotopes from hydrogenous ferromanganese crusts: Reconstruction of seawater paleochemistry // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1999. V. 63. № 1. P. 1689–1708.
21. Goldberg E. D. Marine geochemistry I. Chemical scavengers of the sea // *The J. of Geol.* 1954. V. 62. № 3. P. 249–265.
22. Halbach P., Kriete C., Prause B., Puteanus D. Mechanisms to explain the platinum concentration in ferromanganese seamount crusts // *Chem. Geol.* 1989. V. 76. P. 95–106.

23. *Halbach P.E., Jahn A., Cherkashov G.* Marine Co-Rich Ferromanganese Crust Deposits: Description and Formation, Occurrences and Distribution, Estimated World-wide Resources // *Deep-Sea Mining*. Springer, 2017. P. 65–141.
24. *Halbach P.* Processes controlling the heavy metal distribution in pacific ferromanganese nodules and crusts // *Geol. Rundsch.* 1986. V. 75. P. 235–247.
25. *Hein J.R., McIntyre B., Koschinsky A.* The global enrichment of platinum group elements in marine ferromanganese crusts // *Extended Abstracts – 10th Int. Platinum Symp*, 2005. Geological Survey of Finland. P. 98–101.
26. *Hein J.R., Schwab W.C., Davis A.S.* Cobalt- and platinum-rich ferromanganese crusts and associated substrate rocks from the Marshall Islands // *Mar. Geol.* 1988. V. 78. P. 255–283.
27. *Keller R.A., Duncan R.A., Fisk M.R.* Geochemistry and ⁴⁰Ar/³⁹Ar Geochronology of Basalts from DSDP Leg 145 (North Pacific Transect) // *Proc ODP Sci. Results*. 1995. V. 145. P. 333–344.
28. *Kerr B.C., Scholl D.W., Klemperer S.L.* Seismic stratigraphy of Detroit Seamount, Hawaiian-Emperor seamount chain: Post-hot-spot shield-building volcanism and deposition of the Meiji drift // *Geochem., Geophys., Geosyst.* 2005. V. 6. № 7. Q07L10.
29. *Koschinsky A.* The enrichment of platinum and the fractionation of Pt from Pd in marine ferromanganese crusts // *Extended Abstracts – 10th Int. Platinum Symp.*, 2005. Geological Survey of Finland. P. 429–432.
30. *Koschinsky A., Halbach P.* Sequential leaching of marine ferromanganese precipitates: Genetic implications // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1995. V. 59. P. 5113–5132.
31. *Koschinsky A., Hein J.R.* Marine ferromanganese encrustations: Archives of changing oceans // *Elements*. 2017. V. 13. P. 177–182.
32. *Ludden J.N., Thompson G.* Behaviour of rare earth elements during submarine weathering of tholeiitic basalts // *Nature*. 1978. V. 274. № 5667. P. 147–149.
33. *Ludden J.N., Thompson G.* Behaviour of rare earth elements during submarine weathering of sea-floor basalts // *Earth. Planet. Sci. Lett.* 1979. V. 43. № 1. P. 85–92.
34. *Maeno M.Y., Ohashi H., Yonezu K. et al.* Sorption behavior of the Pt(II) complex anion on manganese dioxide (δ -MnO₂): a model reaction to elucidate the mechanism by which Pt is concentrated into a marine ferromanganese crust // *Miner. Deposita*. 2016. V. 51. № 2. P. 211–218.
35. *Manheim F.T., Lane-Bostwick C.M.* Cobalt in ferromanganese crusts as a monitor of hydrothermal discharge on the Pacific sea floor // *Nature*. 1988. V. 335. № 6185. P. 59.
36. *McLennan S.M.* Rare earth elements in sedimentary rocks: influence of provenance and sedimentary processes // *Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements, Reviews in Mineralogy*. 1989. V. 21. P. 169–200.
37. *Peucker-Ehrenbrink B., Bach W., Hart S.R. et al.* Rhenium-osmium isotope systematics and platinum group element concentrations in oceanic crust from DSDP/ODP Sites 504 and 417/418 // *Geochem., Geophys., Geosyst.* 2003. V. 4. № 7. No 8911.
38. *Ravizza G.E.* Platinum group elements and their isotopes in the ocean // *Elements of Physical Oceanography: A derivative of the Encyclopedia of Ocean Sciences*. 2001. P. 494–503.
39. *Rea D.K., Basov I.A., Janecek T.R. et al.* Site 883 // *Proc. of the Ocean Drilling Program, Initial Reports*. 1993. V. 145. P. 121–208.
40. *Stueben D., Glasby G.P., Eckhardt J.-D. et al.* Enrichments of platinum-group elements in hydrogenous, diagenetic and hydrothermal marine manganese and iron deposits // *Explor. Min. Geol.* 1999. V. 8. P. 233–250.
41. *Takahashi Y., Manceau A., Geoffroy N. et al.* Chemical and structural control of the partitioning of Co, Ce, and Pb in marine ferromanganese oxides // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2007. V. 71. № 4. P. 984–1008.
42. *VonderHaar D.L., McMurtry G.M., Garbe-Schönberg D. et al.* Platinum and other related element enrichments in Pacific ferromanganese crust deposits // *Marine authigenesis: from global to microbial*. 2000. P. 287–308.
43. *Wen X., De Carlo E.H., Li Y.H.* Interelement relationships in ferromanganese crusts from the central Pacific ocean: Their implications for crust genesis // *Mar. Geol.* 1997. V. 136. P. 277–297.

Platinum Group Element Geochemistry in the Ferromanganese Crust of Detroit Guyot, Pacific Ocean

E. D. Berezhnaya^{a, #}, A. V. Dubinin^a, E. N. Zologina^{a, b}, E. V. Mikhailik^c

^a*Shirshov Institute of Oceanology RAS, Moscow, Russia*

^b*Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia*

^c*Far East Geological Institute, Far East Branch RAS, Vladivostok, Russia*

[#]*e-mail: evgeniya.berezhnaya@gmail.com*

Hydrogenetic Fe-Mn crusts in the ocean are enriched with platinum, while they do not accumulate palladium. The mechanism of platinum input into the crusts remains debatable. There is even less data on ruthenium and iridium. In this work, the distribution of the platinum group elements (Pd, Ru, Ir, Pt) in the ferromanganese crust of the Detroit guyot (northwestern Pacific) is studied. Based on the correlation analyses of major and trace elements, it was shown that accumulation of PGE (Ru, Ir, Pt) occurs from hydrogenetic suspended particles of Fe-Mn oxyhydroxides on all layers with exception of the bottom layer. High platinum contents in the bottom layer are also associated with its delivery from seawater. However, the most probable additional source of platinum was the halmirolysis of underlying basalts.

Keywords: Fe-Mn crusts, Pacific Ocean, platinum group elements, cobalt, cerium