

УДК 551.465

СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ Fe-Mn КОРОК СЕВЕРНОГО ЛЕДОВИТОГО И АТЛАНТИЧЕСКОГО ОКЕАНОВ

© 2022 г. А. В. Дубинин¹*, Е. В. Кузнецов¹, М. Н. Римская-Корсакова¹, Е. Д. Бережная¹,
О. М. Дара¹, А. А. Вельдемар², В. А. Рашидов³, С. Г. Сколотнев⁴

¹Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, Москва, Россия

²Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, Владивосток, Россия

³Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, Петропавловск Камчатский, Россия

⁴Геологический институт РАН, Москва, Россия

*e-mail: dubinin@ocean.ru

Поступила в редакцию 29.11.2021 г.

После доработки 02.12.2021 г.

Принята к публикации 16.12.2021 г.

Железомарганцевые (Fe-Mn) корки в океане накапливают значительные количества стратегически важных элементов, необходимых для развития высоких технологий. Состав Fe-Mn корок отличается для разных океанов и цель данной статьи провести сравнение составов корок Северного Ледовитого и Атлантического океанов, найти черты сходства и различия, связать их с особыми условиями осадконакопления. Мы проанализировали химический и минеральный составы Fe-Mn корок хребта Книповича, находящегося в Северном Ледовитом океане (СЛО), и Бразильской котловины Атлантического океана. Для увеличения достоверности получаемых выводов были привлечены литературные данные. Корки СЛО отличаются пониженным содержанием марганца, кобальта и церия и повышенными содержаниями обломочного материала (Al), лития, мышьяка, таллия и тория. Полученные ранее данные о повышенных содержаниях ванадия не подтверждаются. Пониженные содержания марганца и величины Mn/Fe отношения в корках СЛО обратно значимо связаны с накоплением обломочного материала ледового разнота (индикатор – содержание Al). Эта связь свидетельствует о том, что главное отличие корок СЛО от таковых Атлантического океана связано с поставкой льдами пород, неравновесных с морской водой и содержащих в своем составе Fe²⁺, которое в процессе гальмиролиза восстанавливает марганец из MnO₂, снижая величину Mn/Fe в корках.

Ключевые слова: Fe-Mn корки, Атлантический океан, Северный Ледовитый океан, марганец, железо, кобальт, церий, литий, таллий, мышьяк, торий

DOI: 10.31857/S0030157422020058

ВВЕДЕНИЕ

Железомарганцевые корки наряду с конкрециями и микроконкрециями являются результатом накопления и обособления оксигидроксидов железа и марганца на океанском дне. Окисленные формы железа (Fe³⁺) и марганца (Mn⁴⁺) образуют малорастворимые оксигидроксиды, которые к тому же обладают огромной сорбционной способностью. Это позволяет накапливать из водной толщи заметные количества весьма ценных элементов, которые в настоящее время представляют интерес для производителей высокотехнологичного оборудования [26]. Основными источниками железа и марганца в океане являются эоловый перенос, вынос элементов с речным стоком и гидротермальная активность [27, 41]. Восстановленные формы железа и марганца обладают

значительной растворимостью и миграционной способностью и могут накапливаться в процессах восстановительного диагенеза в осадках, в меромиктических водоемах и в зоне кислородного минимума (OMZ – Oxygen Minimum Zone) в океане [14, 32, 43].

Железомарганцевые корки образуются за счет осаждения оксигидроксидов железа и марганца на субстрат в условиях низких интегральных потоков литогенного и биогенного вещества, а также в условиях активной придонной гидродинамики [13]. Субстратом для корок могут служить магматические, метаморфические и осадочные горные породы, а также донные осадки [7]. Корки встречаются во всех океанах, однако их изученность в разных океанах очень различается [25]. Наиболее изучены корки в Тихом океане. Гораздо менее исследованы корки Атлантического и Ин-

Таблица 1. Место и глубина отбора железомарганцевых корок

Образец	Координаты	Глубина отбора, м	Место отбора
S2561/10	74°29' с.ш., 06°36' в.д.	1500–1200	Хребет Книповича
S2562/1	74°14' с.ш., 07°21' в.д.	1600–1300	Хребет Книповича
V2403/2	20°51' ю.ш., 34°03' з.д.	2150–1800	Хребет Витория-Триндади
V2412/4	20°46' ю.ш., 35°32' з.д.	2800–2700	Хребет Витория-Триндади
V2813/24	12°18' ю.ш., 33°00' з.д.	3200–2700	Горы Байя

дийского океанов. Небольшое число работ посвящено коркам Северного Ледовитого океана [2, 4, 24, 29, 30].

Исходя из основных источников марганца и железа, выделяют два типа корок: гидрогенные и гидротермальные [25]. В процессе миграции и осаждения оксигидроксида Mn и Fe гидрогенных корок накапливают в наибольшей степени Те, Со, Ni, Cu, Zn, Мо, W, V, РЗЭ и среди них, особенно, Се. Различия в составе гидрогенных корок проявляются в вариациях Mn/Fe отношения. Наиболее богатые микроэлементами корки имеют соотношение марганца и железа Mn/Fe = 1–2 [19, 26], в них отмечено максимальное накопление кобальта и церия. Гидрогенные корки растут медленно, скорость их роста обычно составляет 1–10 мм/млн лет [26]. Гидрогенные корки Тихого океана отличаются от корок Атлантического океана: они богаче марганцем и кобальтом, в корках Атлантического океана больше накопление церия [9]. Эти региональные различия океанов, скорее всего, связаны с дополнительной поставкой в Тихий океан гидротермального марганца за счет значительного развития гидротермальных процессов и широкого разноса продуктов гидротермального флюида по площади океана, о чем свидетельствует огромный ареал распространения металлоносных осадков [20].

К настоящему времени наибольшее количество данных для Fe-Mn корок СЛО имеется для хребта Менделеева и Чукотского плато [2, 4, 24, 29, 30]. Авторы цитируемых работ отмечают уникальный состав Fe-Mn корок, которые отличаются низким отношением Mn/Fe, обилием литогенного детрита, высокими содержаниями Sc, As, Li, V, Hg и Th [24]. Рассматривая причины этого обогащения, авторы работы [24] приводят доказательства того, что накопление Sc, V и As связано с обогащением корок оксигидроксидами железа (Mn/Fe варьирует от 0.18 до 0.85). По их данным, возможно часть Sc и Li связана с детритным материалом. Источник детритного материала – не только окружающие океан континенты, но и породы, обнаженные на океанском дне хребта Менделеева и Чукотского плато.

В настоящей работе рассмотрены корки, отобранные на хребте Книповича в Северном Ледо-

витом океане и в Бразильской котловине (хребет Витория-Триндади и горы Байя) в Атлантическом океане. Цель исследования – сравнение химического и минерального состава корок, выявление причин и факторов, которые влияют на формирование корок Северного Ледовитого и Атлантического океанов. Помимо послынного исследования корок, рассмотрены составы их субстратов для оценки состава детритного материала корок и процессов гальмиролиза подстилающих пород.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Материал для исследования представлен корками из северной части Срединно-Атлантического хребта (Гренландское море, хребет Книповича) и Бразильской котловины (хребет Витория-Триндади и горы Байя). Корки хребта Книповича были отобраны методом драгирования в ходе 25 рейса НИС “Академик Николай Страхов” в 2007 году. Корки Бразильской котловины были получены в результате проведения 24 рейса в 2008 году (хребет Витория-Триндади) и 28 рейса в 2009 году (горы Байя) НИС “Академик Вавилов”. Краткое описание их мест отбора приводится в работе [1]. Карта районов исследования представлена на рис. 1. Список образцов, координаты и глубина их отбора представлены в табл. 1.

Хребет Книповича находится в Гренландском море, которое в составе Северных морей относят к СЛО на основании принятых границ океана Международной гидрографической организацией (International Hydrographic Organization) [28]. Граница между океанами проходит по проливу Девиса, Датско-Исландскому проливу и южной части Норвежского моря в районе Гренландско-Шотландского хребта. Хребет Книповича представляет собой северное окончание Срединно-Атлантического хребта (САХ) в Норвежско-Гренландском бассейне (рис. 1). Он простирается субмеридионально от 73°30' до 78°30' с.ш. На севере он ограничен разломом Моллой, а на юге – хребтом Мона. Хребет Книповича является ультрамедленным спрединговым хребтом, скоростью спрединга которого составляет от 0.1–0.7 см/год. Начало его аккреции относится к позднему эоцену–раннему олигоцену (34 млн лет назад). На-

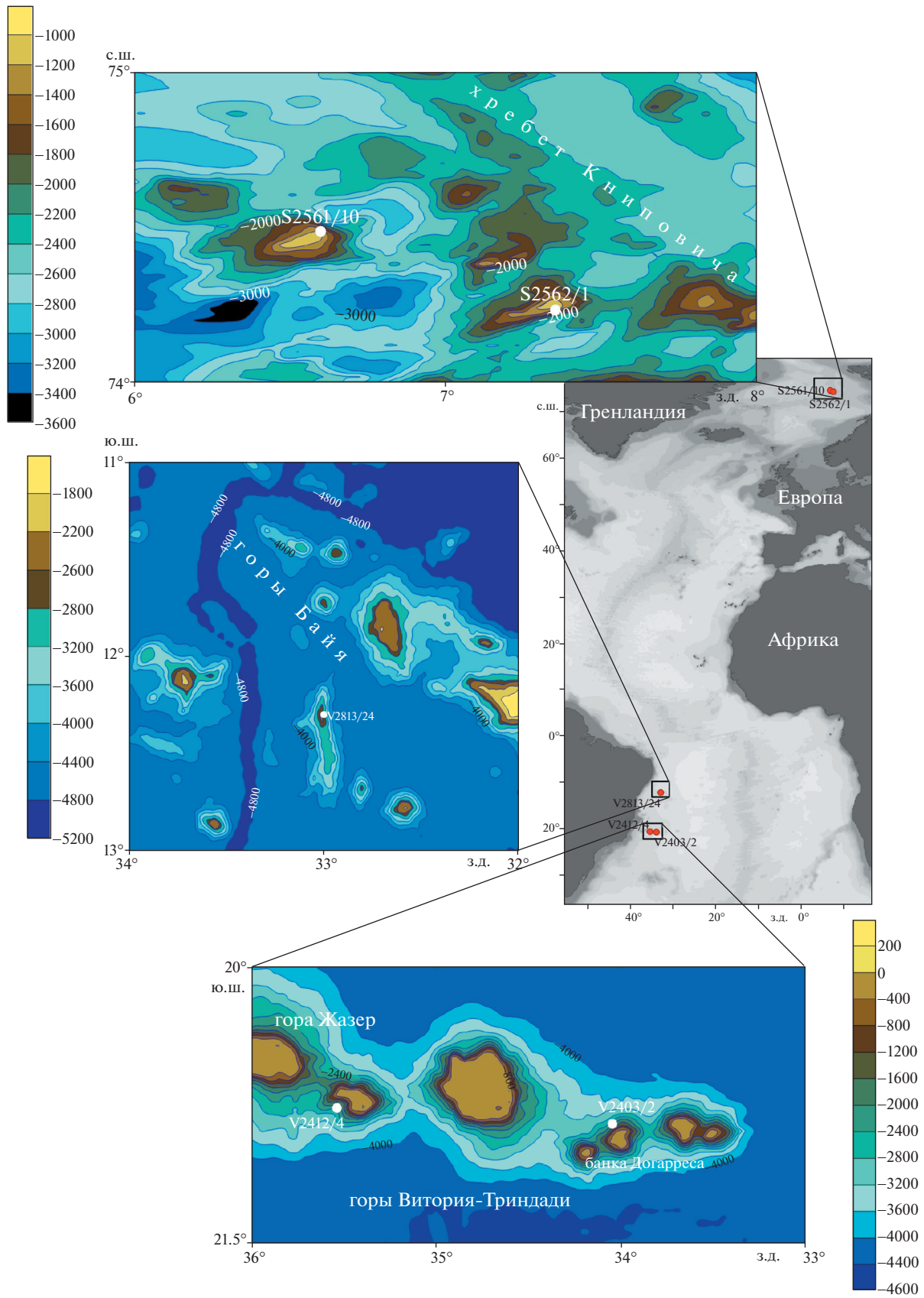


Рис. 1. Карта района отбора образцов Fe-Mn корок.

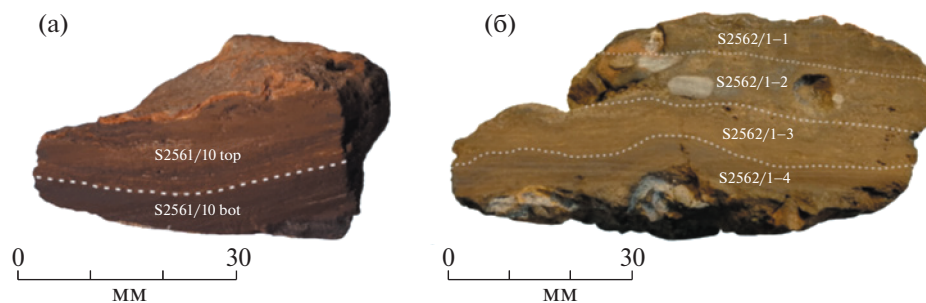


Рис. 2. Железомарганцевые корки хребта Книповича (вид сбоку): S2561/10 (а) и S2562/1 (б) с выделенными слоями (детали выделения описаны в тексте).

правление спрединга на хребте не перпендикулярное по отношению к современной оси хребта. Магнитные аномалии пересекаются хребтом под углом около 40° [15].

Корка **S2561/10** отобрана на хребте Книповича и представляет собой хрупкое рыхлое слоистое образование (рис. 2а) с переменной цветностью сверху вниз от светло-желтого до темно-коричневого. На поверхности наблюдаются остатки раковин фораминифер. В слоях имеются включения светло-коричневого вещества и, вероятно, вулканокластики песчаной размерности. Размер корки 120×49 мм, толщина переменная от 17 до 25 мм. Для анализа было отобрано два слоя: верхняя часть корки светло-коричневого цвета (толщина 11 мм) и нижняя темно-коричневая часть (6 мм). Кроме того, отобран субстрат корки (толщиной 2 мм на нижней части корки), представленный алюмосиликатами песчаной размерности с примесью охристого цвета.

Корка **S2562/1** рыжего цвета, слоистая (рис. 2б), на верхней поверхности черного цвета с включениями угловатых обломков пород размером до 10 мм и раковин фораминифер. На подошве корки видны остатки морских организмов и угловатые обломки серых пород. Толщина корки 31–42 мм, размеры 81×57 мм. В корке выделено четыре слоя (сверху вниз): S2562/1-1 (0–6 мм), S2562/1-2 (6–13 мм), S2562/1-3 (13–22 мм), S2562/1-4 (22–31 мм). В нижней части корки отобраны субстрат серого цвета (S2562/1 sub1) и субстрат оранжевого цвета (S2562/1 sub2) (толщина образца 2–3 мм). В слое S2562/1-2 на срезе отобрано включение глинистого вещества серого цвета (S2562/1incl размером 7×8 мм).

Цепь подводных гор Витория-Триндади находится в юго-западной части Бразильской котловины, протягиваясь на восток от континентального склона вдоль 20.5° ю.ш. (рис. 1). Донные отложения станции V2403 отобраны на северном склоне банки Догарреса, корки обнаружены на субстрате щелочных вулканических пород. Станция V2412 располагается к западу от станции

V2403 на южном склоне горы Жазер. Корки на этой станции найдены на карбонатном иле [1].

Корка **V2403/2** состоит из трех фрагментов толщиной 18–19 мм и размерами 24×20 , 25×20 , 42×36 мм, на которые она распалась при высушивании. Поверхность корки бугристая, ботриоидальная, диаметр выпуклостей 7–8 мм. На поверхности видны следы карбоната кальция и пленка охристого цвета. Для анализа отобран фрагмент 24×20 мм. В корке выделены два слоя: верхний коричневый толщиной 13 мм (V2403/2top) и нижний черный толщиной 6 мм (V2403/2bot) (рис. 3а). Субстрат корки представлен включениями карбонатных и глинистых минералов (образец 2–3 мм толщиной на нижней части корки V2403/2sub).

Корка **V2412/4** размером $45 \times 29 \times 13$ мм, покрыта карбонатным материалом. Поверхность корки темно-коричневого, почти черного цвета, бугристая с мелкими глобулами. Она была полностью отобрана для анализа (рис. 3б).

Станция V2813 находится к югу от северной цепи гор Байя (рис. 1). На северо-западе к северной цепи с юга примыкает вытянутая гора меридионального простираения. Корки были отобраны в средней части восточного склона этой горы [1]. Драгой было поднято 12 кг остроугольных обломков размером около 10 см: вулканитов – 60%, известняков – 30%, фрагментов Fe-Mn корок – 10%. Поверхность корки V2813/24 черная, бугристая с глобулами диаметром 2–4 мм (рис. 3в). Субстратом корки являлся биогенный карбонат. Для анализа отобрана часть корки размером $26 \times 33 \times 21$ мм. В ней выделены и отдельно проанализированы верхний черный (12 мм) и нижний (9 мм) с рыжеватым оттенком слой (рис. 3в).

Минеральный состав образцов был определен на рентгеновском порошковом дифрактометре D8 ADVANCE (Bruker AXS), Cu-K α , с Ni 0.02-фильтром, 40 kV, 40 mA, с линейным детектором LYNXEYE. Сканирование осуществлялось в дискретном режиме с шагом 0.02, экспозицией 4 секунды/шаг в интервале 2.5° – 70° 2 θ с вращением

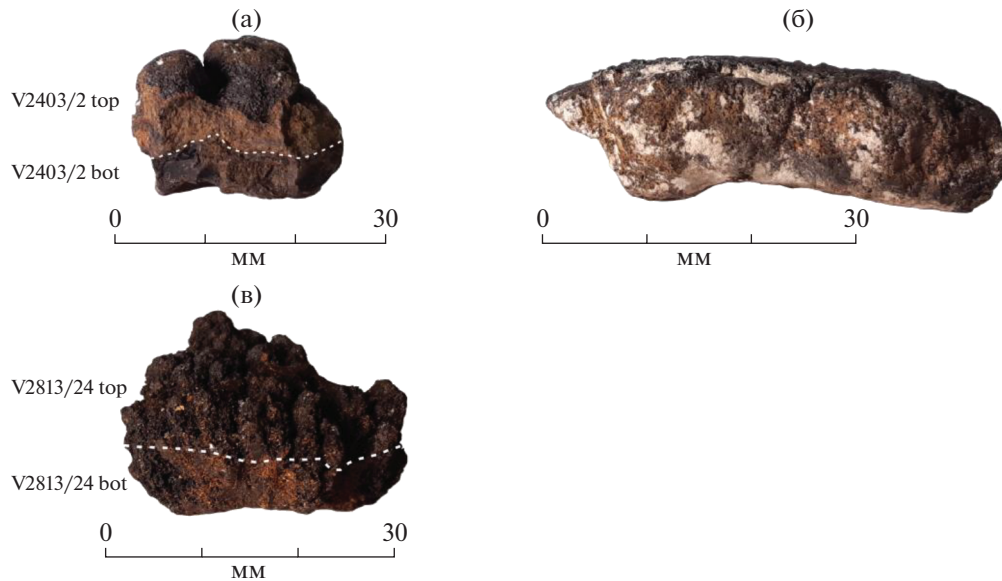


Рис. 3. Fe-Mn корки Бразильской котловины (вид сбоку): V2403/2 (а), V2412/4 (б) и V2813/24 (в).

образца. Для первичной обработки, расшифровки спектров и расчета использована программа DIFFRAC.EVA, а также база данных ICDD. Исследование образцов, на дифрактограммах которых были зарегистрированы 10 Å и 7 Å пики предположительно минералов марганца, проводилось в два этапа: съемка исходного образца при комнатной температуре и повторная съемка после прогрева при температуре 105°C. Для более корректной диагностики были использованы термостойкие кюветы, позволяющие получить дифрактограмму от исходного образца и того же образца после прогрева.

Химический состав корок и их субстратов был изучен после растворения воздушно-сухих проб (30–50 мг) в смеси концентрированных HF, HNO₃, HCl и HClO₄ при нагревании по методике, описанной в работе [10]. Анализ редкоземельных и редких элементов проводился методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП МС) на приборе Agilent 7500a в растворах 5% HNO₃ с двумя внутренними стандартами (In и Re). Fe, Mn, Ti, Ca и Al были проанализированы методом атомно-абсорбционной спектрометрии (ААС) на приборе SpectrAA 220 фирмы Varian. Воспроизводимость определений методами ИСП МС и ААС варьировала в пределах 3–5 отн. %. Правильность методов определения контролировалась образцами стандартного состава: базальт BCR-2 и Fe-Mn конкреция NOD-P-1 (Геологическая служба США), Fe-Mn конкреция OORE601 (СДО-4) и корка OORE604 (СДО-7) [18]. Данные по содержанию фосфора были получены спектрофотометрически по методике, описанной в работе [10].

РЕЗУЛЬТАТЫ

Корки хребта Книповича

В Fe-Mn корке S2561/10 изучено два слоя, которые визуально отличались по цвету (рис. 2а). Верхний светло-коричневый слой оказался заметно более железистым, чем темно-коричневый нижний (Mn/Fe 0.47 и 0.91 соответственно, табл. 2). Содержание железа в слоях примерно одинаковое, марганца отличается почти в два раза (9.37% для верхнего слоя и 15.4% для нижнего). Содержание алюминия в обоих горизонтах близкое (3.79 и 3.58%). Слои корки заметно отличаются по минеральному составу. Рудная часть обогащенного марганцем нижнего слоя представлена в основном вернадитом с примесью гетита, в то время как в верхнем слое вернадита заметно меньше (табл. 3). В нерудной части корки, как и в ее субстрате, широко представлены кварц, плагиоклаз, ортоклаз и пироксены. Различия в содержании марганца, по-видимому, определяют микроэлементный состав корки. Нижняя часть корки относительно верхней обогащена кадмием (в 2.9 раза), таллием (в 2.4 раза), ураном (в 1.9 раза), никелем и вольфрамом (в 1.5), стронцием и молибденом (в 1.4 раза). Редкоземельные элементы также обогащают нижний слой корки, однако, это обогащение небольшое, всего в 1.2 раза. Состав РЗЭ типичный для гидrogenных корок, положительная аномалия церия (1.7), максимум средних РЗЭ и небольшой дефицит легких РЗЭ (L/H = 0.8) относительно сланца PAAS [37]. Субстрат корки обогащен оксигидроксидами железа, в нем присутствует гетит, относительно слоев корки субстрат заметно обогащен титаном и литием. Несмотря на высокое содержание железа в

Таблица 2. Химический состав Fe-Mn корок Атлантического и Северного Ледовитого океанов

Элемент	Северный Ледовитый океан, хребт Книповича										Атлантический океан, Бразильская котловина				
	S2561/ 10top	S2561/ 10sub	S2562/ 1-1	S2562/ 1-2	S2562/ 1-3	S2562/ 1-4	S2562/ 1sub1	S2562/ 1sub2	S2562/ 1incl	V2403/ 2top	V2403/ 2bot	V2403/ 2sub	V2412/4	V2813/ 24top	V2813/ 24bot
Mn/Fe	0.47	0.12	0.43	0.54	0.32	0.52	0.11	0.15	0.03	0.63	0.81	0.06	0.61	0.57	0.53
Fe/Al	5.31	2.44	5.94	2.46	2.42	4.67	0.85	2.64	0.45	12.3	8.31	5.27	7.90	12.05	9.27
Mn	9.37	1.75	8.99	7.07	3.67	8.87	0.48	1.78	0.16	13.7	15.3	1.47	12.88	12.99	11.70
Fe	20.1	14.6	20.7	13.2	11.6	17.0	4.3	12.2	5.1	21.6	19.0	26.7	21.1	22.9	22.2
Ca	1.29	5.35	1.62	1.14	1.05	1.27	10.4	1.34	0.11	1.96	1.64	2.40	2.05	1.56	1.35
Al	3.79	5.98	3.48	5.37	4.79	3.65	5.01	4.62	11.3	1.75	2.29	5.07	2.68	1.90	2.40
Ti	0.63	1.14	0.68	0.43	0.39	0.53	0.31	0.25	0.47	0.77	0.82	5.02	0.85	0.67	0.51
P	0.50	0.39	0.51	0.33	0.30	0.39	0.10	0.26	0.05	0.48	0.38	0.43	0.42	0.45	0.46
Ag	0.38	0.19	0.24	0.13	0.09	0.17	0.07	0.11	0.12	0.55	0.78	0.90	0.45	0.41	0.44
As	608	467	629	366	307	413	58	306	19.1	449	314	233	379	413	375
Ba	715	854	692	584	562	691	338	322	333	1059	1275	474	869	915	832
Be	6.15	2.08	5.63	3.49	3.41	5.74	1.54	2.86	2.41	7.75	7.94	3.64	5.88	6.97	6.51
Cd	4.48	1.52	3.31	3.58	1.79	4.43	0.55	0.93	0.25	3.00	4.45	1.37	3.11	2.66	3.28
Co	1957	2273	2645	744	284	861	52.3	162	29.5	6527	5005	362	6935	4552	3694
Cs	1.46	0.75	1.40	1.79	1.34	0.58	4.30	1.60	10.45	0.33	0.31	1.29	0.82	0.42	0.47
Cu	387	250	382	359	197	320	63.2	203	59.4	560	624	299	585	677	1042
Li	36.9	71.5	22.6	41.5	25.6	31.0	35.2	30.5	69.8	8.19	13.8	39.2	10.2	6.82	11.4
Mo	315	443	256	182	107	262	12.5	57.8	7.91	351	344	24.7	274	314	304
Ni	1692	2471	1255	1598	670	1400	146	508	91.0	1974	2289	424	1812	1652	1955
Pb	550	70.2	820	337	135	294	28.1	90.6	16.9	1450	1316	177	919	1026	754
Rb	27.4	14.1	25.6	38.0	40.1	17.5	76.2	35.5	137	9.93	7.90	26.7	13.5	7.64	13.1
Sr	808	1169	819	524	411	731	393	219	86.6	1122	1144	416	940	963	810
Th	77.3	41.0	98.4	47.6	25.1	30.9	10.9	15.5	14.2	63.2	56.3	20.4	90.2	58.2	53.6
Tl	107	22.6	91.8	79.5	28.3	88.3	3.57	13.5	0.82	120	109	15.9	66.1	79.4	97.4
V	1134	953	1101	610	437	746	141	437	233	953	703	900	774	969	851
W	66.7	100	42.5	28.0	17.2	39.1	3.06	9.84	3.15	78.2	82.8	5.25	51.8	61.2	59.0
Y	224	291	237	152	95.3	182	38.9	50.9	27.8	156	141	110	179	177	148
Zn	495	228	422	377	256	404	98.1	187	128	520	547	757	464	498	502

Таблица 2. Окончание

Элемент	Северный Ледовитый океан, хребет Книповича										Атлантический океан, Бразильская котловина					
	S2561/ 10top	S2561/ 10bot	S2561/ 10sub	S2562/ 1-1	S2562/ 1-2	S2562/ 1-3	S2562/ 1-4	S2562/ 1sub1	S2562/ 1sub2	S2562/ 1incl	V2403/ 2top	V2403/ 2bot	V2403/ 2sub	V2412/4	V2813/ 24top	V2813/ 24bot
U	11.7	22.4	8.35	11.0	8.78	6.39	11.3	2.09	3.49	2.59	11.5	11.0	9.53	10.1	10.5	10.0
La	298	347	40.8	299	155	82.8	182	39.9	42.2	40.5	224	173	91.3	275	259	178
Ce	1130	1346	154	1249	539	290	705	76.8	180	89.6	1802	2109	412	1942	1509	1292
Pr	77.5	90.4	12.2	77.9	42.3	23.9	50.3	10.6	13.1	10.2	47.6	38.6	26.1	60.8	57.7	39.1
Nd	318	376	53.6	318	179	102	214	43.0	55.0	39.8	199	159	115	247	244	165
Sm	74.9	87.4	13.8	76.2	43.4	24.6	50.7	9.18	13.7	8.07	42.0	34.9	26.9	53.6	52.6	36.5
Eu	16.7	19.8	3.48	16.5	9.47	5.68	11.6	1.99	3.18	1.71	9.60	8.05	6.61	12.2	11.8	8.30
Gd	75.5	87.6	15.5	77.8	45.1	26.5	53.7	8.72	13.7	7.10	45.1	35.5	26.8	59.8	56.1	40.2
Tb	11.5	13.3	2.55	12.1	7.10	4.13	8.26	1.30	2.33	1.04	7.12	5.89	4.02	9.00	8.77	6.40
Dy	66.2	76.6	15.6	69.6	41.3	24.7	48.8	7.61	13.8	6.14	42.4	35.5	23.3	52.3	51.6	38.9
Ho	12.1	14.3	3.11	12.9	7.76	4.69	9.35	1.45	2.55	1.16	8.41	7.25	4.49	10.0	9.91	7.80
Er	31.8	38.0	8.52	33.9	20.8	12.7	25.0	4.00	6.82	3.15	23.8	21.2	12.0	27.6	27.4	22.4
Tm	4.62	5.57	1.24	5.04	3.10	1.87	3.76	0.59	0.99	0.47	3.58	3.33	1.69	4.21	4.14	3.53
Yb	26.8	31.8	7.51	29.6	18.1	11.3	21.9	3.41	6.18	3.18	22.0	21.2	9.82	25.1	24.6	21.5
Lu	4.13	4.93	1.15	4.51	2.81	1.74	3.50	0.51	0.96	0.49	3.52	3.54	1.55	4.06	3.94	3.60
Ce an	1.71	1.75	1.58	1.89	1.53	1.49	1.69	0.86	1.75	1.01	4.02	5.96	1.94	3.46	2.85	3.57
L/H	0.83	0.82	0.48	0.77	0.68	0.62	0.66	0.90	0.62	1.00	0.68	0.57	0.76	0.74	0.72	0.56
Скорость роста, мм/млн лет	4.3	3.9		2.6	11.5	35.9	13.6				0.8	1.2		0.7	1.5	1.9
Толщина, мм	11	6		6	7	9	9				13	6		13	12	9
Возраст слоя, млн лет	2.6	1.5		2.3	0.6	0.3	0.7				16.8	5.2		19.7	8.3	4.8
Возраст корки, млн лет		4.1					3.8					22.0		19.7		13.1

Примечание. Содержание Mn-P приведено в массовых %, остальных элементов в мкг/г. Величина аномалии церия рассчитана как $Ce_{an} = 2 \times Ce_{PAAS} / (La/La_{PAAS} + Pr/Pr_{PAAS})$; отношение легких РЗЭ к тяжелым $- L/H = (La/La_{PAAS} + 2 \times Pr/Pr_{PAAS} + Nd/Nd_{PAAS}) / (Er/Er_{PAAS} + Tm/Tm_{PAAS} + Yb/Yb_{PAAS} + Lu/Lu_{PAAS})$, где PAAS – Постархейский австралийский сланец [37].

Таблица 3. Минеральный состав образцов Fe-Mn корок, их субстратов и включений

Образец	Гетит	Вернадит	Кальцит	Глины	Кварц	Алюмосиликаты, магнетит
S2561/10top	+	+	—	—	+	Pl, Ort
S2561/10bot	+	+++	—	—	+	Pl
S2561/10sub	+	+	—	—	+	Pl, Px
S2562/1-1	+	+	—	Следы Il, Chl	+	Pl
S2562/1-2	—	+	—	Следы Il, Chl	+	Pl, Ort, Amf
S2562/1-3	—	+	—	Il	+	Pl, Ort, Amf
S2562/1-4	+	+	—	—	+	Pl, Ort
S2562/1sub1	—	—	Cal, Mg-Cal	Il, Chl, Smc, Kaol	+	—
S2562/1sub2	—	—	—	Il, следы Smc	+	Pl, Ort, Amf, Px
S2562/1incl	—	—	—	Il, Chl, Smc, Kaol	+	Pl, Ort, Px
V2403/2top	++	+	—	—	+	—
V2403/2bot	++	+	—	—	—	—
V2403/2sub	—	—	—	Il	+	Px, Ph, магнетит (титаномагнетит?)
V2412/4	+++	+	Cal	—	+	—
V2813/24top	++	++	—	—	+	—
V2813/24bot	++	+	—	—	+	Pl

Примечание. Cal – кальцит, Il – иллит, Smc – смектит, Chl – хлорит, Kaol – каолинит, Pl – плагиоклаз, Ort – ортоклаз, Px – пироксен, Amf – амфибол, Ph – филлипсит.

++++ – много, +++ – есть, ++ – мало, + – следы, — – не обнаружено.

субстрате корки, вполне сравнимое с нижним слоем корки, содержание PЗЭ в субстрате меньше в 4–8 раз, причем дефицит легких относительно тяжелых PЗЭ в нем больше, чем в корке (табл. 2).

Вторая Fe-Mn корка **S2562/1**, найденная на хребте Книповича, была разделена на четыре слоя (рис. 2б), кроме того было отобрано два образца субстрата корки и включение глинистого вещества, найденное во 2-ом слое корки. По соотношению Mn/Fe (0.3–0.5) корка железистая. Содержание железа и марганца меняется от слоя к слою, от 3.67 до 8.99% для Mn и от 11.6 до 20.7% для Fe. Причем дефицит марганца (и в меньшей степени железа) характерен для второго и особенно третьего слоя корки. Содержание алюминия меняется мало (от 3.48 до 5.37%), достигая максимального значения в слое 2. Содержание фосфора максимально 0.51% в поверхностном слое, а минимально в центральной части корки 0.30% (слой 3). Вернадит найден во всех слоях корки, а гетит обнаружен в 1 и 4 слоях. В средней части этой корки заметна большая примесь обломочных минералов, характерных для кислых и средних магматических пород (кварц, плагиоклаз, ортоклаз, амфибол и пироксен). Во всех слоях обнаружена примесь кварца, которая особенно большая в слое 3, что хорошо видно на дифрактограммах (рис. 4). Такая же ассоциация обломочных минералов найдена в субстрате 2 и глинистом включе-

нии в слое 2. Субстрат 1 представлен преимущественно глинистыми минералами (иллит, хлорит, смектит и каолинит) с примесью кальцита.

В химическом составе субстрата 1 найдено высокое содержание кальция, что подтверждает наличие карбоната. Во включении, состоящем из глины с примесью кальцита, отмечены высокое содержание алюминия (11.3%), низкое марганца (0.16%) и низкое Mn/Fe отношение (табл. 2 и 3).

Содержания микроэлементов также меняется от слоя к слою, преимущественно повторяя изменение концентраций марганца и железа. Подобно железу и марганцу меняются Be, V, Co, Cu, Zn, As, P, Sr, Y, Mo, Cd, Ba, Pb, Th, U, PЗЭ и аномалия церия в их составе. Наиболее обогащен Ni второй слой корки, а Rb – третий слой. Причиной снижения концентраций рудных элементов в слое 3, судя по дифрактограммам, является рост количества кварца (рис. 4). Содержания алюминия и кальция, которые отражают вклад глинистого вещества и биогенного карбоната, также снижены в слое 3.

Составы редкоземельных элементов, нормированные на PAAS, слабо меняются от слоя к слою, несмотря на заметное изменение содержания. В корке и в субстрате S2562/1sub2 имеется положительная аномалия церия сравнимой величины (в корке 1.89–1.49, в субстрате 2–1.75, табл. 2). В субстрате S2562/1sub1 аномалия церия в соста-

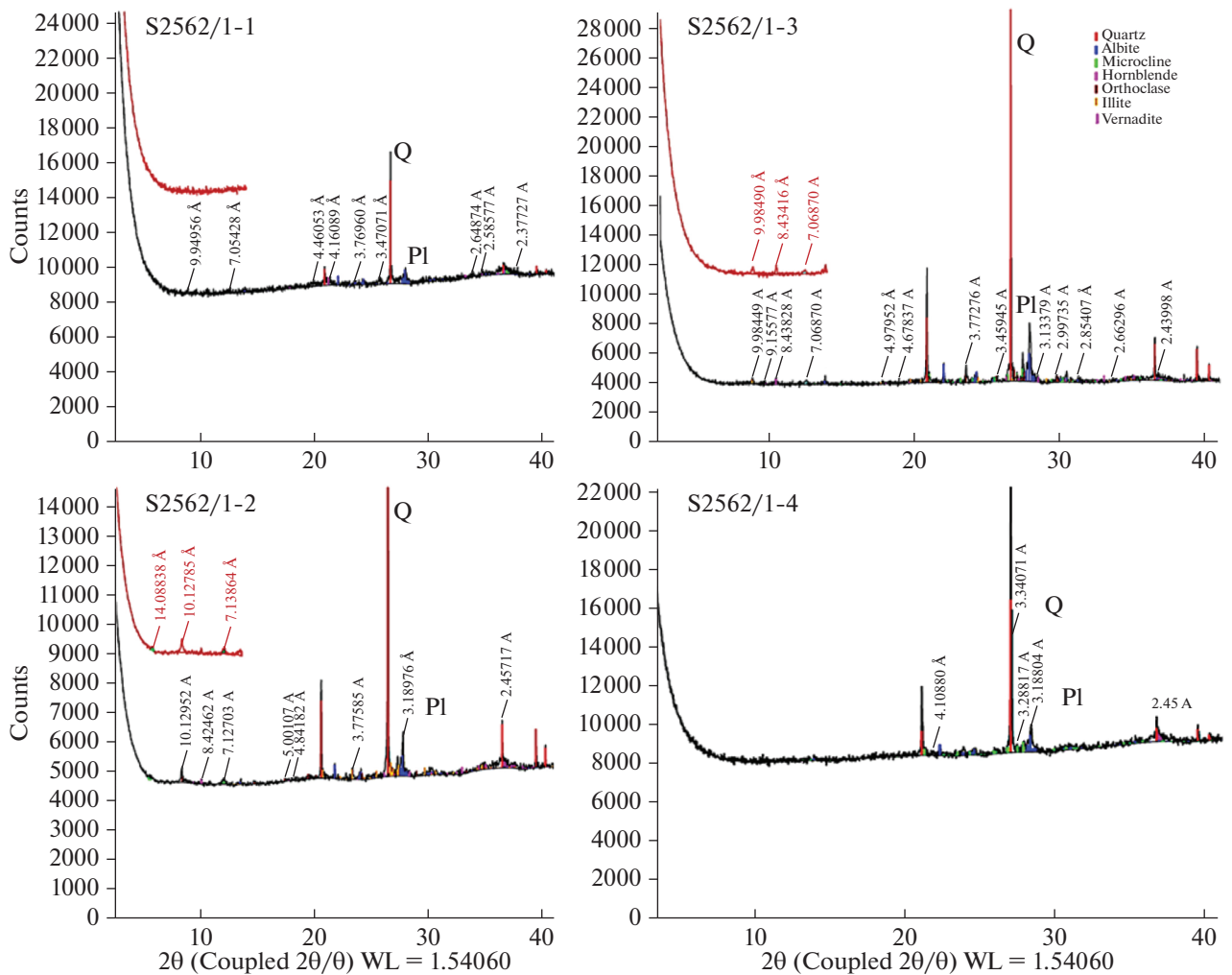


Рис. 4. Дифрактограммы отдельных слоев Fe-Mn корки S2562/1 при нормальной температуре (черный цвет) и при нагревании (красный цвет).

ве РЗЭ отрицательная, что характерно для биогенного карбонатного материала в его составе. Глинистое включение имеет сланцеподобный состав с величиной аномалии церия и отношением легких РЗЭ к тяжелым равными 1 (табл. 2).

Корки Бразильской котловины

Корки V2403/2 и V2412/4 отобраны на склонах гор Витория-Триндади в Бразильской котловине (рис. 1). Корка V2403/2 разделена на два слоя. По химическому и минеральному составу обе корки близки между собой. Величина Mn/Fe отношения равна 0.6–0.8, содержание железа и марганца в верхнем слое корки V2403/2 и корке V2412/4 практически не различаются (табл. 2). Нижний слой корки V2403/2 обогащен марганцем относительно железа. Однако это мало сказалось на микроэлементах, содержания которых между слоями различаются незначительно. Руд-

ная часть корок V2403/2 и V2412/4 представлена гетитом и вернадитом, в нерудной части корки V2412/4 найден кальцит, который является механической примесью, так как корка обнаружена на карбонатном иле. Обе корки обогащены кобальтом 0.5–0.7%, никелем 0.2%, свинцом 0.09–0.15%. Состав РЗЭ корок значительно обогащен церием (табл. 2). Величина цериевой аномалии достигает значения 5.96 в нижнем слое корки V2403/2, а дефицит легких РЗЭ относительно тяжелых 0.57. Субстрат корки также обогащен церием. Химический состав субстрата свидетельствует о высоком содержании железа (26.7%). Это значение выше, чем в рудной части двух слоев корки (21.6 и 19.0%). Но субстрат обеднен марганцем (1.47%) и это заметно сказывается на содержании микроэлементов. Концентрации кобальта в субстрате ниже, чем в корке в 14, никеля в 5, молибдена в 14, вольфрама в 16, а свинца в 7 раз. Помимо оксигидроксилов железа в субстрате присутствуют пи-

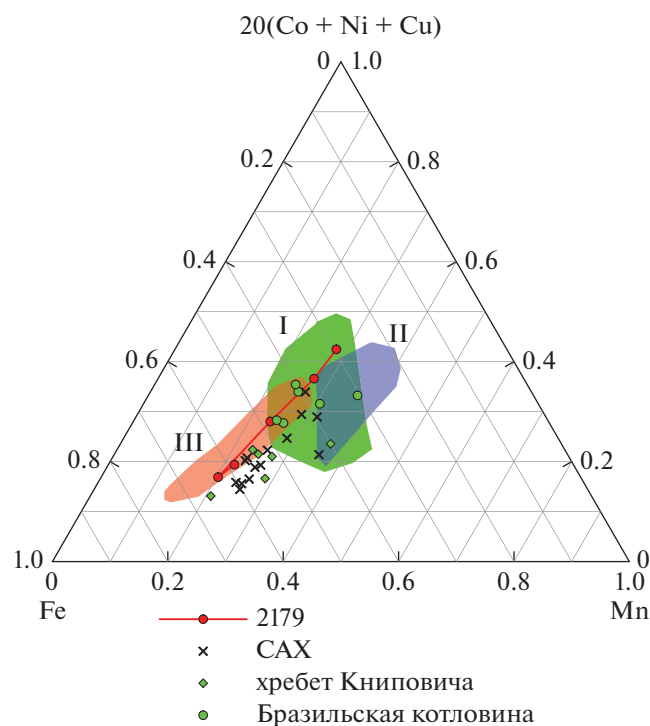


Рис. 5. Составы корок Северного Ледовитого и Атлантического океанов на диаграмме в координатах $20(\text{Co} + \text{Ni} + \text{Cu})\text{--Fe--Mn}$. Диаграмма построена по [19] с увеличением доли $(\text{Co} + \text{Ni} + \text{Cu})$ в два раза. I — отдельные слои корки в Ангольской котловине, станция 2179 [9]; 2 — корки САХ [3, 5, 9]; 3 — корки хребта Книповича; 4 — корки Бразильской котловины. Показаны поля составов: I — корки Канарской, Бразильской и Ангольской котловин [3, 5, 17, 36, 38]; II — корки Капской котловины [3, 9]; III — корки поднятия Менделеева и Чукотского плато [24].

роксен, цеолиты (филлипсит), магнетит. Содержание титана достигает 5%, но никаких минералов, содержащих титан идентифицировано не было.

Корка V2813/24 была разделена на два слоя, которые по химическому составу оказались весьма близкими. Корка железистая, величина Mn/Fe отношения равна 0.57 для верхнего слоя и 0.53 для нижнего. Рудная часть представлена гетитом и вернадитом, из нерудных второстепенных минералов обнаружен кварц и плагиоклаз (табл. 3). Корка обогащена кобальтом до 0.46%, никелем до 0.2%, свинцом до 0.1%, церием до 0.15%. Состав РЗЭ типичный для Fe-Mn корок гидрогенного генезиса. Положительная аномалия церия достигает 3.57 в нижнем слое корки, а дефицит легких РЗЭ относительно сланца $\text{L}/\text{H} = 0.57$ (табл. 2). В результате выполненных исследований установлено, что все изученные корки хребта Книповича и Бразильской котловины на основании дискриминационных диаграмм Ce an--Nd и Ce

an--Y/No [16] являются гидрогенными образованиями.

Возраст корок и скорости роста

Рассчитанные скорости роста корок приведены в таблице 2. Корка S2561/10 согласно кобальтовому хронометру [35] росла со скоростью 3.9–4.3 мм/млн лет, ее возраст составил 4.1 млн лет. Вторая корка с хребта Книповича S2562/1 была быстрорастущей, скорость ее роста менялась от 13.6 мм/млн лет (слой 4) до 35.9 мм/млн лет (слой 3). С такой скоростью обычно растут гидротермальные корки [26]. Однако никаких признаков гидротермального влияния в ее составе мы не находим. С увеличением скорости роста в слое 3 снижается содержание марганца в 2.4, а кобальта в 2.1 раза, в то время как содержания никеля и меди снижаются в меньшей мере — всего в 1.6 раза. Выше слоя 3 вновь увеличивается содержание марганца, скорости роста корки снижаются до 11.5 мм/млн лет, а затем до 2.6 мм/млн лет, корка обогащается кобальтом (2645 мкг/г) и церием (1249 мкг/г). Возраст корки с учетом толщины слоев составил 3.8 млн лет, и практически совпадает с возрастом корки S2561/10.

Корки со склонов хребта Витория-Триндади в Бразильской котловине росли с характерной для гидрогенных корок скоростью роста — 0.7–1.2 мм/млн лет. Возраст корки V2403/2 составил 22 млн лет, а корки V2412/4 — 19.7 млн лет. Корка с гор Байя росла с большей скоростью — 1.5–1.9 мм/млн лет, ее возраст составил 13.1 млн лет (табл. 2).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Северный Ледовитый океан имеет в 9–10 раз больше водообмен с Атлантическим океаном через Баренцево море и глубоководный пролив Фрама, чем через мелководный Берингов пролив с Тихим океаном [44]. Большая открытость бассейна Атлантического океана для СЛО и обширный водообмен предполагают, по нашему мнению, что Fe-Mn корки Атлантического океана по своему составу будут наиболее близки коркам СЛО.

Корки хребта Книповича по составу очень сходны с корками поднятия Менделеева и Чукотского плато, которые изучены в работе [24]. Они также содержат больше железа, чем марганца, имеют пониженные относительно корок Атлантического океана содержания рудных элементов — кобальта, никеля и меди (рис. 5). По составу и содержанию главных элементов к ним близки корки САХ, но в отличие от корок хребта Книповича, они не содержат значительных количеств литогенного детрита, что заметно увеличивает в корках долю алюминия. Гидрогенные корки Бразильской котловины богаче кобальтом, никелем

и медью и вполне соответствуют по составу гидrogenным коркам Канарской и других котловин Атлантического океана. Марганцем обогащены в наибольшей степени корки Капской котловины (рис. 5).

Близость состава корок поднятия Менделеева и Чукотского плато к коркам хребта Книповича свидетельствует о сходных условиях образования. И те, и другие отличаются низким содержанием марганца и большое количество кластического алюмосиликатного материала. Анализируя поведение марганца и железа в корках СЛО, Дж. Р. Хейн с соавторами (2017) отмечали, что низкое содержание марганца обусловлено небольшим запасом марганца в ОМЗ и потоком железа из осадков шельфа, который занимает заметную площадь в Северном Ледовитом океане (примерно 52.9% [28]). Вместе с железом шельф СЛО поставляет в глубоководную часть бассейна марганец [27]. Оба элемента подвижны в анаэробных условиях и малоподвижны в окислительных условиях океанских вод, что и приводит к их осаждению в виде оксигидроксилов Fe(III) и Mn(IV). Окислительно-восстановительная обстановка в зоне формирования корок диктуется балансом окислителей и восстановителей. Осаждение оксигидроксилов железа происходит в условиях более низкого окислительно-восстановительного потенциала [14]. При определенных условиях на субстрате оксигидроксида железа(III) будут устойчивы, а марганца(IV) нет.

Как показано на рис. 5 пониженную величину Mn/Fe имеют корки САХ, поставка вещества в которые происходит частично за счет гидротермальных источников. Но эти отложения отличаются от корок СЛО меньшим накоплением рудных металлов (Co + Ni + Cu). Низкие значения величины Mn/Fe в нижних слоях имела корка 2179 в зоне трансформного разлома в Ангольской котловине [9]. По мере ее роста она меняла состав, он обогащался марганцем и суммой (Co + Ni + Cu). Нижняя часть корки 2179 формировалась в условиях гальмиролиза вулканокластики, ее состав был более железистым и содержал достаточно много алюминия (3.34%) (рис. 5 и 6). Корки хребта Менделеева и Чукотского плато выделяются обилием кластического материала. На рис. 6 по данным [24] содержание алюминия в корках СЛО меняется от 8.7 до 3.6%, при этом содержание титана не меняется, его концентрация близка к 0.4%, что практически равно содержанию титана в материале верхней земной коры [42]. В некоторых слоях корок хребта Книповича соотношения титана и алюминия, такие же, как и у корок Чукотского плато. Со снижением содержания алюминия в гидrogenных корках Атлантики растет содержание гидrogenного титана. Очевидно, что и алюминий и титан в корках хребта Книповича и Чукотского плато в основном находятся в класти-

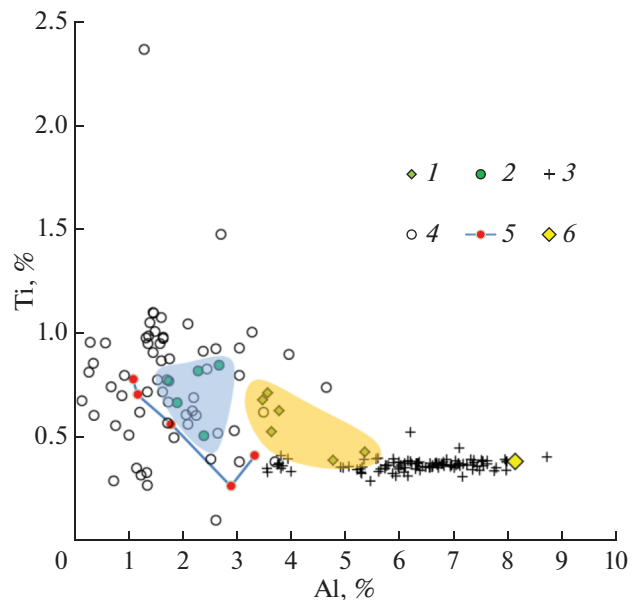


Рис. 6. Содержание титана относительно содержания алюминия в Fe-Mn корках Северного Ледовитого и Атлантического океанов. 1 – Корки хребта Книповича; 2 – корки Бразильской котловины (хребет Витория-Триндади и горы Байя); 3 – корки Чукотского плато и хребта Менделеева [24]; 4 – корки Атлантического океана [3, 5, 9, 17, 36, 38]; 5 – корка 2179 [9]; 6 – верхняя земная кора [42]. Показаны области составов корок хребта Книповича (желтый) и Бразильской котловины (хребет Витория-Триндади и горы Байя) (голубой цвет).

ческом алюмосиликатном материале, который захвачен в ходе ледового разноса. Однако, как показывают данные последовательных вытяжек для корок хребтов Менделеева и Альфа и Чукотского плато [30], только половина содержаний титана и алюминия найдены в алюмосиликатном остатке корок, половина титана обнаружена в вытяжке оксигидроксилов железа, вторая половина алюминия примерно поровну была распределена между вытяжками оксигидроксилов железа и марганца.

Добавка алюмосиликатов в корки может быть причиной снижения содержаний в них марганца, как это можно наблюдать в слоях 2 и 3 корки S2562/1. Эти два слоя имеют содержание алюминия 4.8 и 5.7%, а марганца 3.7 и 7.1%, что меньше, чем в слоях 1 и 4 (табл. 2). Если рассмотреть обширный материал по Fe-Mn коркам из работы [24] на рисунке 7 в координатах Mn/Fe-Al ($n = 99$), то можно видеть, что все составы корок Чукотского плато и хребта Менделеева лежат вдоль линии регрессии $Al = -6.65 \times (Mn/Fe) + 8.91$ ($R^2 = 0.75$). Иными словами, между количеством алюмокластики и величиной Mn/Fe в корках наблюдается значимая обратная корреляция. Чем больше содержание алюминия, тем меньше Mn/Fe. Если

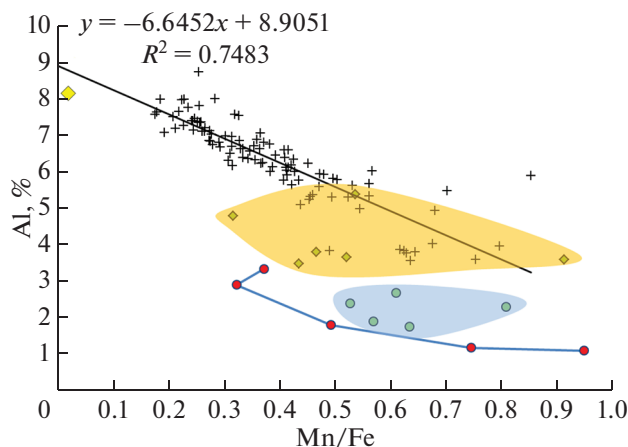


Рис. 7. Зависимость содержания алюминия от величины Mn/Fe в корках СЛО и Атлантического океана. Показана линия регрессии и коэффициент корреляции для корок Чукотского плато и хребта Менделеева ($n = 99$) из работы [24]. Условные обозначения смотрите на рис. 6.

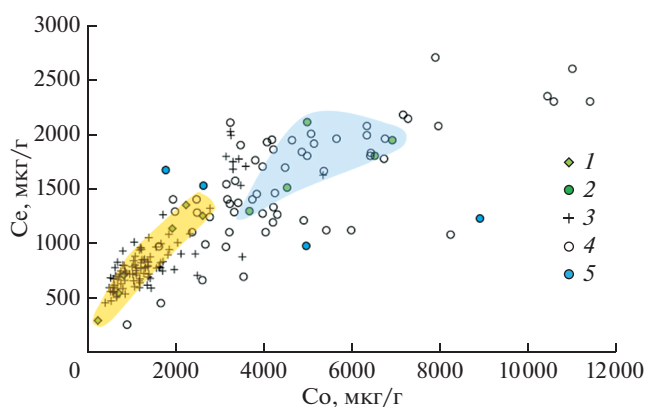


Рис. 8. Зависимость между содержаниями кобальта и церия в корках Северного Ледовитого и Атлантического океанов. 1 – Хребт Книповича; 2 – Бразильская котловина (горы Витория-Триндади и Байя); 3 – корки Чукотского плато и хребта Менделеева [24]; 4 – корки Атлантического океана [3, 5, 9, 17, 36, 38]; 5 – корки СЛО [4]. Показаны области составов корок хребта Книповича (желтый) и Бразильской котловины (хребт Витория-Триндади и горы Байя) (голубой цвет).

использовать приведенное выше уравнение зависимости, то при величине Mn/Fe в верхней земной коре $0.0774/3.92\% = 0.02$, содержание алюминия будет равно 8.8%, что практически совпадает с содержанием алюминия в породах верхней коры (8.15 ± 0.40 (1σ)) [42]. Следовательно, средний состав алюмоклатического материала в корках может быть представлен породами верхней земной коры и их примесь может быть причиной снижения величины Mn/Fe в корках СЛО. Минеральный состав алюмосиликатов корок

хребта Книповича представлен повышенным количеством плагиоклазов, калиевого полевого шпата и амфиболов. В субстрате корок обнаружены пироксены. Пироксены и амфиболы имеют в своем составе Fe^{2+} . При подводном выветривании идет процесс гидратации пород и окисления $Fe(II)$, что приводит к росту отношения $Fe(III)/Fe(II)$ в породе [33]. Железо(III), освобождаясь из матрицы алюмосиликатов, гидролизуется, образуя оксигидроксиды, способные к сорбции микроэлементов из морской воды [6]. Субстраты корок, содержащие больше алюмосиликатов, имеют повышенные содержания железа и низкие содержания марганца. Осаждению $Mn(IV)$ в виде оксигидроксидов препятствует его восстановление железом ($Fe(II)$) из алюмосиликатов [23]. На наш взгляд, это основная причина низких содержаний марганца в корках СЛО. В районах, где нет ледового разноса магматических и метаморфических пород, процесс подводного выветривания вулканических пород на дне океанов готовит субстрат для осаждения гидрогенных оксигидроксидов Fe и Mn [33]. Так в корке станции 2179 в Ангольской котловине в зоне отсутствия гидротермальной активности (трансформный разлом) нижняя часть корки обогащена алюминием и обеднена марганцем [9]. По мере роста корки и смены доминирующего источника вещества (гальмиролиза на гидрогенный), меняется состав корки (рис. 5–7). На начальном этапе корка содержит мало марганца, отношение Ti/Al близко к породам земной коры, содержание рудных элементов относительно невелико.

Низкая концентрация марганца в корках СЛО стала, вероятно, причиной низких содержаний основных гидрогенных элементов Fe - Mn корок – кобальта и церия, которые после сорбции на оксигидроксидах марганца в виде Co^{2+} и Ce^{3+} окисляются до Co^{3+} и Ce^{4+} . Оба элемента являются индикаторами окислительно-восстановительных обстановок рудообразования. Так, например, в Fe - Mn конкрециях они обогащают седиментационные разности и обедняют диагенетические [8, 12]. Ранее мы рассматривали связь между накоплением кобальта и церия в корках Атлантического океана [9]. Оба элемента значимо коррелируют в гидрогенных Fe - Mn корках Атлантического океана, чего не наблюдается в корках Тихого океана. По данным последовательных вытяжек в корках СЛО кобальт на 97–98% выходит в раствор вытяжки марганца, а церий – на 71–83% [30]. Содержания церия в корках СЛО прямо зависят от кобальта, подтверждая общую тенденцию, выявленную для корок Атлантического океана. Но содержания Co и Ce в корках СЛО заметно ниже (рис. 8). Вероятная причина низких содержаний – низкие содержания гидрогенных оксигидроксидов марганца и железа, которые разбавлены обломочным алюмосиликатным материалом. Источ-

ник вещества для марганца в гидrogenных корках СЛО, видимо, только взвешенные гидrogenные оксигидроксиды. По этой причине марганец значимо коррелирует в корках СЛО и с кобальтом и церием, хотя в гидrogenных корках Тихого океана церий связан с оксигидроксидами железа [6]. Причина наблюдаемой связи в корках СЛО, вероятно, в том, что только гидrogenные марганец и железо, поступая в корки, поставляют туда основное количество церия и кобальта. У железа в корках СЛО можно предположить, по меньшей мере, три возможных источника вещества – гидrogenный оксигидроксидный (связан с гидrogenным марганцем, основной источник Со и Се), гальмиролиз пород (оксигидроксиды Fe как результат процесса выветривания, не связаны с марганцем) и примесный алюмосиликатный (содержание марганца очень низкое $Mn/Fe = 0.02$ как в верхней земной коре). Необычно большое количество невыветрелого детрита магматических и метаморфических пород разносится по акватории океана льдами, поставляя железо последними двумя упомянутыми источниками вещества. Поэтому железо не коррелирует с церием (смотрите табл. 3 в работе [24]). В этом состоит специфика бассейна СЛО. Наше предположение о трех различных минеральных фазах железа подтверждаются результатами исследования на рентгеновском микроанализаторе корки хребта Менделеева. В зависимости от морфологии и химического состава авторы работы [30] выделили три минеральных ассоциации: Fe-Mn, Fe и детритную. Марганец-железная фаза имела дендритовую и столбчатую структуру, величину Mn/Fe близкую к 1, содержание Fe и Mn 22.0 и 21.8% соответственно. Железистая фаза обнаружена вокруг зерен, на границе пор, заполняла трещины, замещала раковины фораминифер. Она содержала в среднем порядка 45.2% железа, 2.12% марганца и 5.35% алюминия. Состав этой фазы весьма сходен с составом субстрата корки S2561/10, с составом образцов S2562/1sub2 и V2403/2sub (табл. 2). Все они содержат мало марганца и много железа, в некоторых случаях пассивно концентрируют титан (очевидно в виде устойчивых к выветриванию титаномагнетита, рутила) и представляют собой исходные составы гидrogenных корок, сформированные подводным выветриванием пород неравновесных с морской водой.

Высокая скорость роста корок хребта Книповича может быть обусловлена поставкой детритного материала. Так в корке S2562/1 скорость роста максимальна в слоях с минимальным содержанием марганца (слой 2, скорость 37 мм/млн лет, содержание марганца 3.67% (табл. 2), с увеличением марганца, падает скорость роста и уменьшается количество грубообломочного материала, что подтверждается содержанием алюминия.

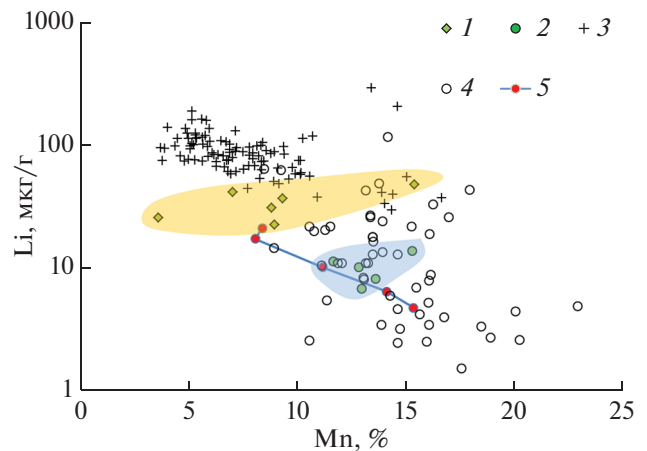


Рис. 9. Зависимость содержания лития от марганца в корках Северного Ледовитого и Атлантического океанов. Условные обозначения смотрите на рис. 6.

Специфическими чертами Fe-Mn корок Северного Ледовитого океана авторы работы [24] называют необычно высокие содержания скандия, лития, ртути, тория, мышьяка и ванадия, сравнивая их с Fe-Mn корками Тихого океана. Ниже мы остановимся на поведении лития, тория, мышьяка и ванадия, а также рассмотрим поведение таллия в сравнении с корками Атлантического океана. Все эти элементы, кроме лития и таллия, обычно коррелируют с содержанием железа. Литий и таллий связаны с марганцем [22, 31].

Содержания лития в гидrogenных корках Мирового океана невелики [22, 26]. Они повышаются в гидротермальных корках и в диагенетических разностях Fe-Mn конкреций. Литий накапливается в гидrogenных корках СЛО до более 100 мкг/г (рис. 9). В среднем от 47 до 73% валового содержания лития выходит в вытяжку марганца, от 9 до 38% обнаруживается в алюмосиликатном остатке корок СЛО [30]. Литий обогащает субстраты корок, которые состоят из измененных пород, и включения в корки. К примеру, содержание лития в глинистом включении в корку S2562/1 составило 69.8 мкг/г (табл. 2). В самой корке содержание лития менялось от 41.5 в слое 2 богатого нерудными включениями, до 22.6 мкг/г в слое 1 с высокими содержаниями кобальта и церия. Высокое содержание примесных алюмосиликатов – одна из возможных причин повышенного содержания лития в валовом составе корок. О примеси алюмосиликатов свидетельствует повышенное содержание рубидия и цезия, которые накапливаются в глинистых минералах [9]. Второй источник лития – подводное выветривание примесных пород, преобразование темноцветных минералов и стекла эффузивных магматических пород, появление оксигидроксилов железа, источник которого гальмиролиз пород субстрата,

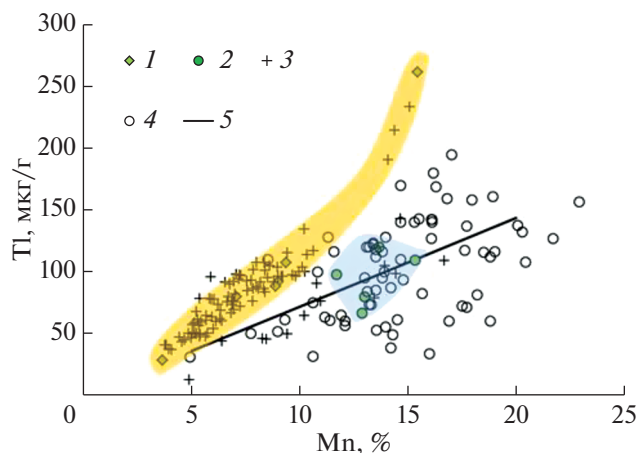


Рис. 10. Содержание таллия относительно содержания марганца в Fe-Mn корках Северного Ледовитого и Атлантического океанов. 1 – Корки хребта Книповича; 2 – корки Бразильской котловины (хребет Витория-Триндади и горы Байя); 3 – корки Чукотского плато и хребта Менделеева [24]; 4 – корки Атлантического океана [3, 5, 9, 17, 36, 38]; 5 – среднее отношение таллием и марганцем в корках Атлантического океана по данным [26]. Показаны области составов корок хребта Книповича (желтый) и Бразильской котловины (хребет Витория-Триндади и горы Байя) (голубой цвет).

сорбция лития из разрушаемых алюмосиликатов. Влияние гальмиролиза на изменение содержания лития для 5 слоев корки 2179 (Ангольская котловина) показано на рис. 9. Там же приведены составы Fe-Mn корок СЛО и Атлантического океана. Нижние слои корки близки по накоплению лития к коркам СЛО и хребта Книповича, затем ее состав становится все более гидрогенным: растет содержание марганца и падает содержание лития.

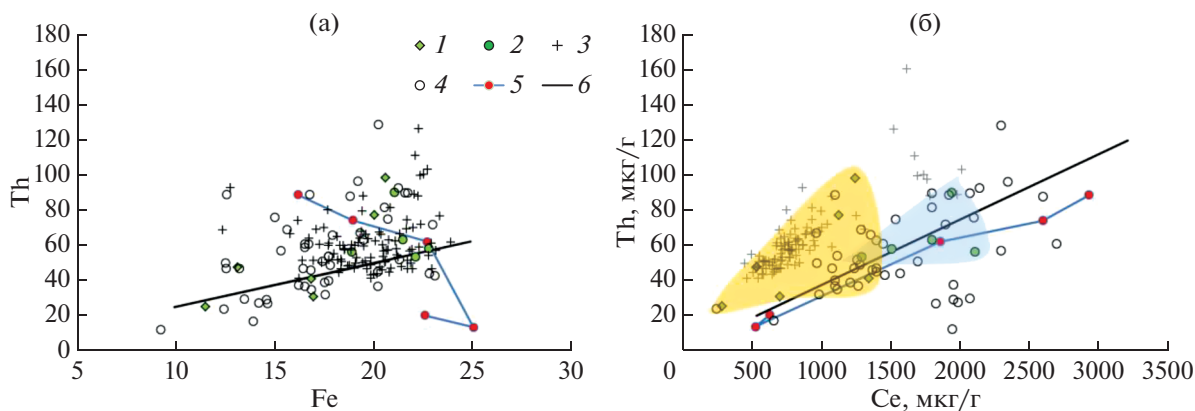


Рис. 11. Содержание тория относительно содержания железа (а) и церия (б) в Fe-Mn корках Северного Ледовитого и Атлантического океанов. 1 – Корки хребта Книповича; 2 – корки Бразильской котловины (хребет Витория-Триндади и горы Байя); 3 – корки Чукотского плато и хребта Менделеева [24]; 4 – корки Атлантического океана [3, 5, 9, 17, 36, 38]; 5 – корка 2179 [9]; 6 – среднее отношение между железом и торием (а) и церием и торием в корках Атлантического океана по данным [26]. Показаны области составов корок хребта Книповича (желтый) и Бразильской котловины (хребет Витория-Триндади и горы Байя) (голубой цвет).

Таллий присутствует в морской воде в виде Tl^+ и $TlCl^0$ [21]. Он накапливается в Fe-Mn корках, связан с оксигидроксидами марганца, где после сорбции окисляется до Tl^{3+} [31, 39]. В корках СЛО и хребта Книповича заметно его накопление относительно марганца (рис. 10). В корках Атлантического океана содержание таллия близкое, но концентрация марганца заметно выше. Поставка Tl в результате ледникового разноса алюмосиликатного материала не может быть дополнительным источником Tl, так как содержание Tl в верхней коре составляет всего 0.9 мкг/г [42]. Более вероятная причина накопления таллия – низкотемпературное выветривание пород, которое, как предполагается, является основным процессом перехода таллия из растворенного состояния в отложения дна океана [40].

Торий в морской воде присутствует в степени окисления 4+, быстро сорбируется на твердых фазах, используется как маркер транспорта взвешенного вещества. В корках коррелирует с железом [31], в железомарганцевых образованиях (конкрециях, микроконкрециях и оксигидридной фазе пелагических осадков) ведет себя подобно Ce^{4+} [11, 12]. В корках СЛО порядка 90% тория обнаруживается в вытяжке вместе с железом, остальные 10% находятся в остаточной алюмосиликатной фазе корок [30]. Если рассматривать накопление Th относительно железа в корках СЛО и отдельно хребта Книповича, то можно отметить, что избыточного накопления тория в корках СЛО относительно корок Атлантического океана нет (рис. 11а). Максимальное накопление тория 129 мкг/г достигается в корках поднятия Сьерра-Леоне в Атлантическом океане [5]. Однако если рассматривать накопление тория относительно церия (рис. 11б), то можно отметить, что

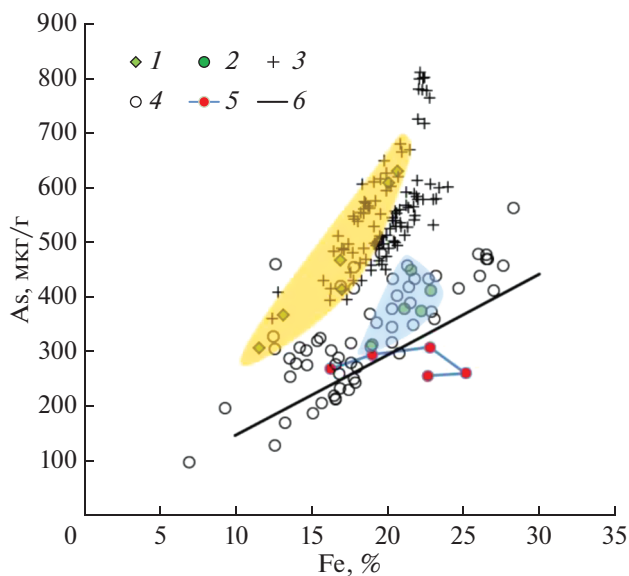


Рис. 12. Содержание мышьяка относительно содержания железа в Fe-Mn корках Северного Ледовитого и Атлантического океанов. Условные обозначения смотрите на рис. 11.

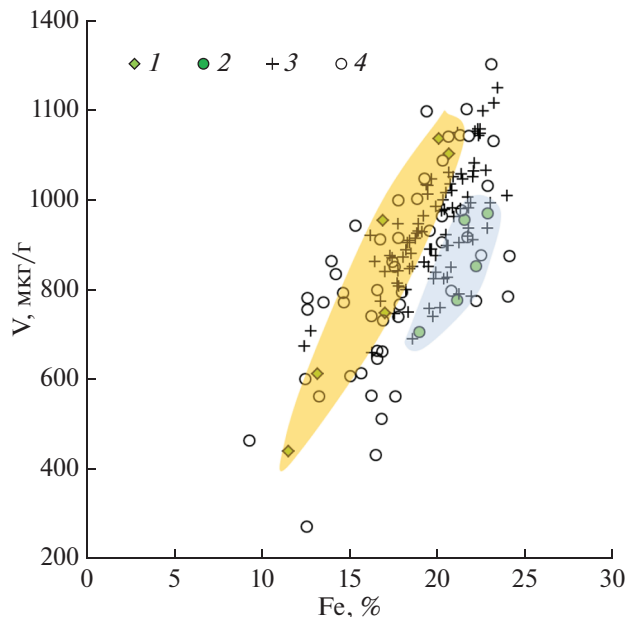


Рис. 13. Зависимость содержаний ванадия от железа в корках Северного Ледовитого и Атлантического океанов. 1 – Корки хребта Книповича; 2 – корки Бразильской котловины (хребет Витория-Триндади и горы Байя); 3 – корки Чукотского плато и хребта Менделеева [24]; 4 – корки Атлантического океана [3, 5, 9, 17, 38]. Показаны области составов корок хребта Книповича (желтый) и Бразильской котловины (хребет Витория-Триндади и горы Байя) (голубой цвет).

корки СЛО и в том числе хребта Книповича обогащены торием. Вероятно, часть тория поступает вместе с церием в составе гидрогенных оксигидроксида железа. Другая часть тория, как и железа, связана с поставкой вещества, источник которого – алюмосиликатный материал ледового разнота.

Содержание мышьяка в корках СЛО заметно выше, чем в корках Атлантического океана (рис. 12). Мышьяк присутствует в морской воде в виде оксианионов арсенатов (As^{5+}) и в меньшей степени арсенитов (As^{3+}), в воде обнаруживаются также органические формы мышьяка [34]. В невыветрелых породах он может находиться в собственных сульфидах (аурипигмент As_2S_3 , реальгар AsS) либо в виде изоморфного замещения серы в пирите и других сульфидных минералах. В случае гальмиролиза пород сульфиды окисляются до сульфатов, мышьяк переходит в арсенаты, оксианионы мышьяка становятся подвижны и могут быть сорбированы оксигидроксидами железа [31]. В корках СЛО вместе с железом обнаруживается в вытяжке от 74.9 до 84.1% мышьяка, остальная часть связана с алюмосиликатным остатком после вытяжек [30]. Вероятно, большое количество терригенного материала, поставляемого ледниками в пелагические области СЛО, стало причиной его накопления в корках.

Дж. Р. Хейн с соавторами [24] на огромном материале корок СЛО выделили ванадий как элемент, который обогащает Fe-Mn корки. Ванадий обычно связан с железом [31]. Если исключить из нашего рассмотрения данные работы [36] для корок Канарской котловины, то окажется, что накопление ванадия в корках СЛО и хребта Книповича не отличается от корок Атлантического океана (рис. 13). Обогащение ванадием Fe-Mn корок с подводных гор Канарской котловины по данным [36] более чем в 4 раза выше относительно среднего содержания (849 мкг/г) для Атлантического океана [26]. Корки, отобранные в соседних районах (севернее – корки подводных гор в экономической зоне Португалии [38] и южнее – корки поднятия Сьерра-Леоне [5]), имеют в своем составе близкое к среднему для Атлантического океана содержание ванадия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено сравнительное изучение Fe-Mn корок СЛО (хребет Книповича) и Бразильской котловины Атлантического океана. Показано, что все исследуемые корки являются гидрогенным образованиями. В результате сравнения составов Fe-Mn корок хребта Книповича с корками хребта Менделеева и Чукотского плато [24] было выяснено, что они идентичны по составу, несмотря на то, что они обнаружены в противоположных

частях Северного Ледовитого океана. Следовательно, их составы отражают типичный для СЛО процесс Fe-Mn рудообразования. Корки СЛО отличаются от корок Атлантического океана количеством захваченного алюмосиликатного детрита, низкой величиной Mn/Fe, низким накоплением Co и Se, меньшей величиной положительной аномалии Se, повышенными содержаниями Al, Li, Ti и As.

Условная географическая граница и повышенный водообмен между СЛО и Атлантикой дают все основания считать, что Fe-Mn корки обоих океанов должны быть наиболее близкими по составу. Существенным отличием корок СЛО от корок Атлантики является значительная доля вещества ледового разноса пород верхней коры, которая присутствует в корках СЛО. Эти породы содержат минералы (пироксены, амфиболы) и стекло вулканитов с высоким содержанием двухвалентного железа – эффективного восстановителя марганца. Полученный в ходе гальмиролиза малоподвижный оксигидроксид железа(III) является начальной стадией эволюции состава корок в океане. Эта стадия характерна для корок СЛО с той лишь разницей, что гальмиролиз пород влияет на состав корок СЛО также в ходе их роста. Выделенные минеральные ассоциации в корках СЛО Mn-Fe, Fe и алюмосиликатная [30] подтверждают наши выводы о широком влиянии гальмиролиза (Fe минеральная ассоциация) на состав корок СЛО. Субстраты корок, которые формировались на изверженных породах, обогащены железом и обеднены марганцем в обоих океанах. Поскольку Fe(II) находится в составе алюмосиликатов, то гальмиролиз пород и восстановление марганца за счет окисления Fe(II) приводит к снижению Mn/Fe отношения в корках СЛО. Снижение величины Mn/Fe сопровождается ростом содержания алюминия в составе корок, как индикатора поставки алюмосиликатных пород. Выявленная впервые зависимость Mn/Fe–Al для корок СЛО говорит о том, что, поставка железа из восстановленных осадков обширного шельфа СЛО [24] может иметь второстепенное значение. К тому же Fe-Mn корки Атлантического океана не отличаются по содержанию железа от корок СЛО, хотя доля шельфа (осадки шельфа – источник Fe по [24]) в Атлантическом океане составляет 8,6%, а в СЛО – 52,9%. Поставка пород ледового разноса может объяснить повышенное количество в корках СЛО лития, тория (относительно церия) и мышьяка. Ванадий не обогащает корки СЛО относительно корок Атлантического океана. Причина повышенных содержаний таллия связана с его поглощением из воды при низкотемпературном выветривании алюмосиликатного детрита.

Источники финансирования. Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-17-00015 (отбор образцов, химический и минерало-

гический анализ, интерпретация результатов) и госзадания № 0128-2021-0004 (обеспечение работ реактивами и приборами для исследований).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Базилевская Е.С., Сколотнев С.Г.* Железомарганцевые образования подводных гор Бразильской котловины (южная Атлантика) // Докл. Акад. наук. 2011. Т. 439. № 4. С. 499–503.
2. *Базилевская Е.С., Сколотнев С.Г.* Железомарганцевые отложения с хребта Менделеева (Северный Ледовитый океан) // Докл. Акад. наук. 2015. Т. 464. № 6. С. 708–711.
3. *Батулин Г.Н., Дубинчук В.Т.* О минералогии и геохимии железомарганцевых корок Атлантического океана // Геохимия. 2011. № 6. С. 605–621.
4. *Батулин Г.Н., Дубинчук В.Т., Иванов Г.И. и др.* Особый тип железомарганцевого оруденения на дне Арктического бассейна // Докл. Акад. наук. 2014. Т. 458. № 4. С. 436–441.
5. *Бережная Е.Д., Дубинин А.В., Михайлик Е.В.* Элементы группы платины в железомарганцевых корках Атлантического океана: формы и источники вещества // Океанология. 2021. Т. 61. № 3. С. 444–458.
6. *Дубинин А. В.* Геохимия редкоземельных элементов в океане. М.: Наука, 2006. 360 с.
7. *Дубинин А.В.* Fe-Mn корка на пелагических осадках: геохимия и условия образования // Геохимия. 1998. № 11. С. 1152–1163.
8. *Дубинин А.В., Бережная Е.Д.* Послойное распределение элементов группы платины в железомарганцевых конкрециях Капской котловины Атлантического океана // Геохимия. 2021. № 1. С. 45–62.
9. *Дубинин А.В., Римская-Корсакова М.Н., Бережная Е.Д. и др.* Железомарганцевые корки южной части Атлантического океана: эволюция составов и особенности рудообразования // Геохимия. 2018. № 11. С. 1051–1068.
10. *Дубинин А.В., Свальнов В.Н., Бережная Е.Д. и др.* Геохимия редких и рассеянных элементов в осадках и марганцевых микроконкрециях Ангольской котловины // Литология и полезн. ископаемые. 2013. № 3. С. 191–214.
11. *Дубинин А.В., Свальнов В.Н., Успенская Т.Ю.* Геохимия аутигенного железомарганцевого рудообразования в осадках Северо-Восточной котловины Тихого океана // Литология и полезн. ископаемые. 2008. № 2. С. 115–127.
12. *Дубинин А.В., Успенская Т.Ю.* Геохимия и особенности процесса марганцевого рудообразования в осадках биопродуктивных зон океана // Литология и полезн. ископаемые. 2006. № 1. С. 3–18.
13. *Михайлик Е.В., Ханчук А.И.* Роль топографических вихрей Тэйлора-Хогга в формировании кобальто-марганцевых корок гайотов Магеллановых гор Тихого океана // Докл. Акад. наук. 2004. Т. 394. № 2. С. 234–236.

14. *Розанов А.Г.* Окислительно-восстановительные процессы в морских осадках и методы их исследования // *Химический анализ морских осадков*. М.: Наука, 1988. С. 5–44.
15. *Ямпольский К.П., Соколов С.Ю.* Осадочный чехол и аномалии Буге в северной части хребта Книповича // *Докл. Акад. наук*. 2012. Т. 442. № 4. С. 531–535.
16. *Vau 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. Geol.* 2014. V. 381. P. 1–9.
17. *Berezhnaya E., Dubinin A., Rimskaya-Korsakova M. et al.* Accumulation of platinum group elements in hydrogenous Fe–Mn crust and nodules from the Southern Atlantic Ocean // *Minerals*. 2018. V. 8. P. 275.
18. *Berkovitz L.A., Obolyaninova V.G., Parshin A.K. et al.* A system of sediment reference samples // *Geostandards Newsletters*. 1991. V. 15. № 1. P. 85–109.
19. *Bonatti E., Kraemer T., Rydell H.* Classification and genesis of submarine iron-manganese deposits // In: *Horn D. (Ed.) Ferromanganese deposits of the ocean floor (Ed.)*. Washington, DC: NSF, 1972. P. 149–165.
20. *Bostrom K., Peterson M.N.A., Joensuu O. et al.* Aluminum-poor ferromanganese sediments on active oceanic ridges // *Journal of Geophysical Research*. 1969. V. 74. P. 3261–3270.
21. *Byrne R.H.* Inorganic speciation of dissolved elements in seawater: the influence of pH on concentration ratios // *Geochem. Trans.* 2002. V. 3. P. 11–16.
22. *Chan L.H., Hein J.R.* Lithium contents and isotopic compositions of ferromanganese deposits from the global ocean // *Deep-Sea Res. Part II*. 2007. V. 54. № 11–13. P. 1147–1162.
23. *Gao T., Shen Y., Jia Z. et al.* Interaction mechanisms and kinetics of ferrous ion and hexagonal birnessite in aqueous systems // *Geochem. Trans.* 2015. V. 16. P. 1–14.
24. *Hein J.R., Konstantinova N., Mikesell M. et al.* Arctic deep water ferromanganese-oxide deposits reflect the unique characteristics of the Arctic Ocean // *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*. 2017. V. 18. № 11. P. 3771–3800.
25. *Hein J.R., Koschinsky A.* Deep-Ocean Ferromanganese Crusts and Nodules // In: *Holland H.D., Turekian K.K. (Eds.) Treatise on Geochemistry*. Oxford: Elsevier, 2014. P. 273–291.
26. *Hein J.R., Mizell K., Koschinsky A. et al.* Deep-ocean mineral deposits as a source of critical metals for high- and green-technology applications: Comparison with land-based resources // *Ore Geology Reviews*. 2013. V. 51. P. 1–14.
27. *van Hulst M., Middag R., Dutay J.-C. et al.* Manganese in the west Atlantic Ocean in the context of the first global ocean circulation model of manganese // *Bio-geochemistry*. 2017. V. 14. № 5. P. 1123–1152.
28. *Jakobsson M.* Hypsometry and volume of the Arctic Ocean and its constituent seas // *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*. 2002. V. 3. № 5. P. 1–18.
29. *Konstantinova N., Cherkashov G., Hein J.R. et al.* Composition and characteristics of the ferromanganese crusts from the western Arctic Ocean // *Ore Geology Reviews*. 2017. V. 87. P. 88–99.
30. *Konstantinova N., Hein J.R., Gartman A. et al.* Mineral Phase-Element Associations Based on Sequential Leaching of Ferromanganese Crusts, Amerasia Basin Arctic Ocean // *Minerals*. 2018. V. 8. P. 460.
31. *Koschinsky A., Hein J.R.* Uptake of elements from seawater by ferromanganese crusts: solid-phase associations and seawater speciation // *Marine Geol.* 2003. V. 198. № 3–4. P. 331–351.
32. *Lewis B.L., Landing W.M.* The biogeochemistry of manganese and iron in the Black Sea // *Deep-Sea Res.* 1991. V. 38. P. S773–S803.
33. *Ludden J.N., Thompson G.* Behavior of rare earth elements during submarine weathering of sea-floor basalts // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1979. V. 43. № 1. P. 85–92.
34. *Maher W., Butler E.* Arsenic in the marine environment // *Applied Organometallic Chemistry*. 1988. V. 2. № 3. P. 191–214.
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. *Marino E., Gonzalez F.J., Somoza L. et al.* Strategic and rare elements in Cretaceous-Cenozoic cobalt-rich ferromanganese crusts from seamounts in the Canary Island Seamount Province (northeastern tropical Atlantic) // *Ore Geology Reviews*. 2017. V. 87. P. 41–61.
37. *McLennan S.M.* Rare earth elements in sedimentary rocks: influence of provenance and sedimentary processes // *Reviews in Mineralogy*. 1989. V. 21. P. 169–200.
38. *Muiños S.B., Hein J.R., Frank M. et al.* Deep-sea Fe-Mn Crusts from the Northeast Atlantic Ocean: Composition and Resource Considerations // *Marine Georesources and Geotechnology*. 2013. V. 31. P. 40–70.
39. *Peacock C.L., Moon E.M.* Oxidative scavenging of thallium by birnessite: explanation for thallium enrichment and stable isotope fractionation in marine ferromanganese precipitates // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2012. V. 84. P. 297–313.
40. *Rehkämper M., Nielsen S.G.* The mass balance of dissolved thallium in the oceans // *Marine Chemistry*. 2004. V. 85. № 3–4. P. 125–139.
41. *Raiswell R., Tranter M., Benning L.G. et al.* Contributions from glacially derived sediment to the global iron (oxyhydr)oxide cycle: Implications for iron delivery to the oceans // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2006. V. 70. № 11. P. 2765–2780.
42. *Rudnick R.L., Gao S.* Composition of the Continental Crust // In: *Holland H.D., Turekian K.K. (Eds.) Treatise on Geochemistry*. Oxford: Elsevier, 2014. P. 1–51.
43. *Scholz F.* Identifying oxygen minimum zone-type biogeochemical cycling in Earth history using inorganic geochemical proxies // *Earth-Science Reviews*. 2018. V. 184. P. 29–45.
44. *Timmermans M.L., Marshall J.* Understanding Arctic Ocean circulation: a review of ocean dynamics in a changing climate // *Journal of Geophysical Research: Oceans*. 2020. V. 125. № 4.

Comparative Characteristics of Fe-Mn Crusts from the Arctic and Atlantic Oceans

A. V. Dubinin^{a, #}, E. V. Kuznetsov^a, M. N. Rimskaya-Korsakova^a, E. D. Berezhnaya^a,
O. M. Dara^a, A. A. Veldemar^b, V. A. Rashidov^c, S. G. Skolotnev^d

^a*Shirshov Institute of Oceanology, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

^b*Far East Geological Institute, Far East Branch, Russian Academy of Sciences, Vladivostok, Russia*

^c*Institute of Volcanology and Seismology, Far East Branch, Russian Academy of Sciences, Petropavlovsk Kamchatsky, Russia*

^d*Geological Institute, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

[#]*e-mail: dubinin@ocean.ru*

Ferromanganese (Fe-Mn) crusts in the ocean accumulate significant amounts of strategically important elements necessary for the development of high technologies. The recent study of Fe-Mn crusts showed that they noticeably differ in different oceans and the purpose of this work is to compare the compositions of the Fe-Mn crusts from the Arctic and Atlantic oceans, as well as to find similar features and differences, and to associate them with specific sedimentation environment. We studied chemical and mineral composition of the Fe-Mn crusts from Knipovich Ridge located in the Arctic Ocean and from Brazil Basin in the Atlantic Ocean. Published data were used to increase the reliability of the conclusions. The Arctic Ocean crusts are distinguished by a low content of manganese, cobalt, and cerium and high content of detrital material (Al), lithium, arsenic, thallium, and thorium. Previous data on high vanadium content are not confirmed. Low manganese content and the Mn/Fe ratio in the Arctic Ocean crusts are negatively correlated with the accumulation of ice rafted detrital material (Al is used as indicator). This relationship indicates that the main difference between the Arctic Ocean and Atlantic ocean crusts is associated with the supply of rocks with ice that are not equilibrated with seawater and contain Fe²⁺. The latter reduces manganese from MnO₂ during the halmyrolysis, lowering the Mn/Fe ratio in the crusts.

Keywords: Fe-Mn crust, Atlantic Ocean, Arctic Ocean, manganese, iron, cobalt, cerium, lithium, thallium, arsenic, thorium