

УДК 552.124.4

## КОБАЛЬТОНОСНЫЕ ЖЕЛЕЗОМАРГАНЦЕВЫЕ КОРКИ ГАЙОТА КОЦЕБУ МАГЕЛЛАНОВЫХ ГОР ТИХОГО ОКЕАНА: УСЛОВИЯ ЗАЛЕГАНИЯ, МИНЕРАЛОГИЯ, ГЕОХИМИЯ

© 2022 г. Г. В. Новиков<sup>1, \*</sup>, Т. Е. Седышева<sup>2, 3</sup>, О. Ю. Богданова<sup>1</sup>, Н. В. Лобус<sup>1</sup><sup>1</sup>Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, Москва, Россия<sup>2</sup>ВНИИОкеангеология им. И.С. Грамберга, Санкт-Петербург, Россия<sup>3</sup>АО “Южморгеология”, Геленджик, Россия

\*e-mail: gnovikov@yandex.ru

Поступила в редакцию 19.01.2022 г.

После доработки 26.01.2022 г.

Принята к публикации 25.02.2022 г.

В статье описаны геологические условия формирования кобальтоносных железомарганцевых корок на гайоте Коцебу в системе Магеллановых гор Тихого океана. Установлено, что корки залегают на плотных органогенно-обломочных известняках, брекчиях и вулканокластических породах. Корки являются трех- или четырехслойными образованиями. Основными рудными минералами всех слоев корок являются Fe-вернадит, вернадит и Mn-фероксигит. Установлено, что содержание Fe увеличивается, а Mn уменьшается от слоя I-1 к слою III. Для рудных катионов металлов –  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  – не установлена какая-либо закономерность в их распределении: в одних корках наблюдается уменьшение их содержания от слоя I-1 к слою III, в других – наоборот, увеличение. Наиболее стабильные содержания в корках гайота наблюдаются по катионам тяжелых металлов –  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mo}^{6+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$ . Содержания катионов редкоземельных металлов в слоях разных корок и в корках в целом достаточно стабильны и близки между собой, а их распределение не совпадает с распределением Fe(III). Распределение катионов  $\text{Ce}^{3+}$  подобно распределению другого рудообразующего элемента корок – Mn(IV).

**Ключевые слова:** кобальтоносные железомарганцевые корки, гайот Коцебу, рудные минералы, цветные, тяжелые, редкие, редкоземельные металлы

DOI: 10.31857/S0030157422050161

### ВВЕДЕНИЕ

Гайот Коцебу располагается на севере северо-западного звена в системе Магеллановых гор Тихого океана и является одним из четырех гайотов, входящих в Российский Разведочный Район (РРР – КМК) по изучению кобальтоносных железомарганцевых корок (КМК, корки). Ранее [1, 2, 4–7, 11, 12] достаточно детально были изучены следующие аспекты железомарганцевого оруденения как на гайотах этого же звена – Альба, Паллада, Говорова, так и на гайотах юго-восточного звена – Федорова, Грамберга, Ита-Май-Тай, Геленджик, Бутакова и Затонского: условия залегания, текстурно-структурные особенности, возраст, минеральный и химический составы, распределение катионов металлов в слоях корок. По сравнению с корками выше перечисленных гайотов изученность аналогичных образований гайота Коцебу низкая из-за ограниченного количества библиографических данных. А учитывая вхождение данного гайота в РРР, актуальность

всеобъемлющих исследований кобальтоносных железомарганцевых корок, в первую очередь по минералогии и геохимии, существенно возрастает.

Целью настоящей статьи является изучение условий залеганий кобальтоносных железомарганцевых корок, послойное исследование их минерального и химического состава, распределение катионов металлов в слоях корок в процессе их формирования.

### МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для исследований во время рейса научно-исследовательского судна (НИС) “Геленджик” (АО “Южморгеология”) в 2016–2017 гг. были отобраны образцы кобальтоносных железомарганцевых корок с гайота Коцебу. Станции отбора проб представлены на рис. 1.

Стадийность проведенных работ заключалась в следующем. На первом этапе исследований проводилось изучение морфологических и тек-

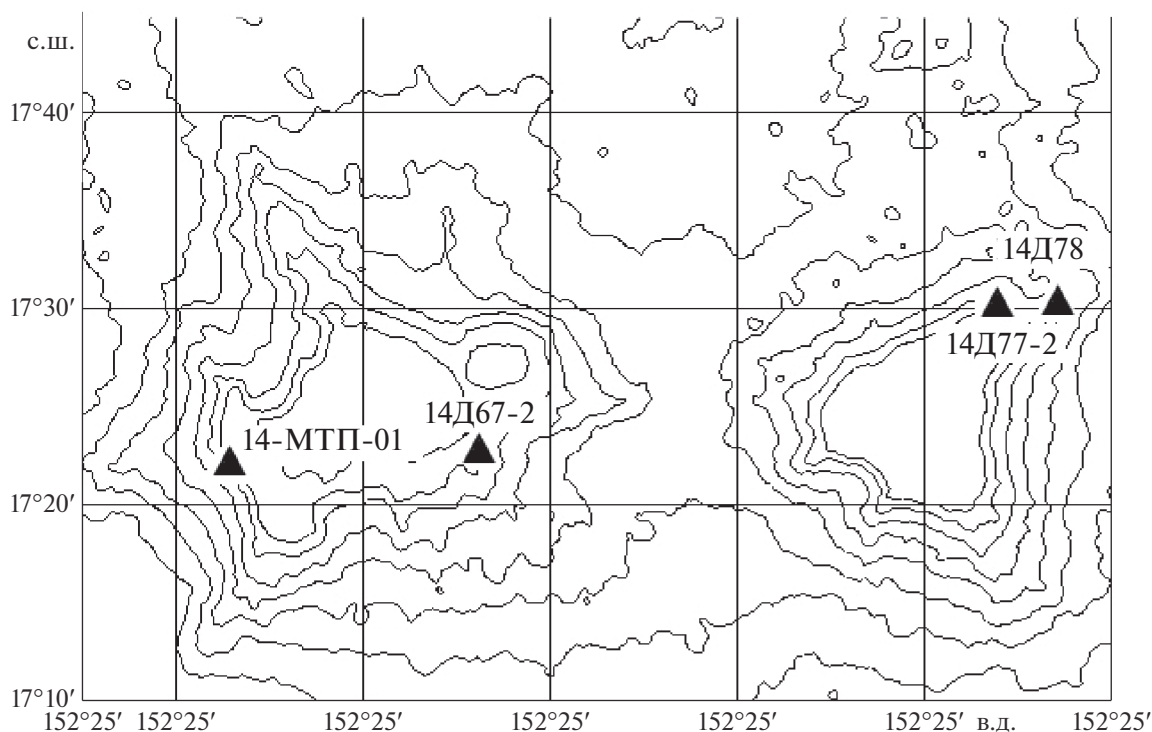


Рис. 1. Расположение станций отбора проб железомарганцевых корок на гайоте Коцебу.

стурно-структурных особенностей корок и их отдельных слоев опико-минералогическим методом под бинокулярным рудным микроскопом Leica MZ12. На втором этапе отдельные слои каждого образца корок дробились до крупности 0.5 мм, полученная масса усреднялась, и затем из нее отбирались пробы для минерального и химического анализов.

Минеральный состав кобальтоносных железомарганцевых корок был изучен в сертифицированном отделе минералогии ВНИИ минерального сырья им. Н.М. Федоровского. Применялись методы порошковой рентгеновской дифрактометрии (ПРД) на приборе X Pert Panalytical (Нидерланды) и просвечивающей аналитической электронной микроскопии – микродифракцией электронов (ПАЭМ). При проведении ПРД использовались следующие условия съемки: излучение  $\text{CuK}\alpha$ , напряжение 50 kV, сила тока 40 А. Для выполнения ПАЭМ осуществлялась предварительная пробоподготовка образцов корок. Из навески ~50 мг готовили водную суспензию путем ультразвуковой обработки в пробирке (диспергатор УЗДН-2Г). Далее, при соответствующем разведении, каплю суспензии наносили на катодную пленку-подложку и высушивали. Исследование проводилось на микроскопе JEM-100С, оборудованном гониометром (обеспечивает наклон  $\pm 60^\circ$ ), при ускоряющем напряжении 100 кВ. С каждой частицы получали изображение на просвет и электроннограмму.

Определение содержаний катионов металлов в отдельных слоях корок выполнено методами ИСП-АЭС и ИСП-МС с использованием спектрометров iCAP-6500 и X-7 (Thermo Scientific, USA) соответственно в Аналитическом сертифицированном испытательном центре Института проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Местоположение и морфологическое описание района отбора образцов

*Гайот Коцебу* представляет собой две горные постройки, находящиеся на одном основании (рис. 1). Гайот оконтуривается изобатой 5100 м, но его склоны на востоке прослеживаются до глубины 5300 м, а на юге – до 5500 м. Основание имеет форму, в первом приближении напоминающую прямоугольник с широтным удлинением. Размеры основания 115 × 95 км, площадь около 10000 км<sup>2</sup>. Восточная постройка расположена в юго-восточной четверти этого прямоугольника, а западная – в юго-западной. В северной половине развиты крупные вулканические купола, которые могут быть отнесены к осложняющим структурам.

Склоны обеих построек обладают выпукловогнутым профилем. На восточной наиболее крутые поверхности (от 20° до 25° и более) прослеживаются до глубин 2500, местами 3000 м, на отрогах

и других выступах – до 4000 м. На западной постройке подобные зоны опускаются до глубин 2300 м, участками – 2500 м, на выступах рельефа – до 3500 м, на юге – до 4500 м. Зоны выполаживания склонов, характеризующиеся изменением уклонов от 15° до 10°, на обеих постройках наблюдаются между изобатами 3000 и 4000 м.

В средней части юго-западного склона и средней части юго-восточного склона западной постройки гайота со станций драгирования 14МТП01 и 14Д67-2 (здесь и далее номерам станций соответствуют номера образцов) были отобраны пробы кобальтоносных железомарганцевых корок. Субстратом корок на обоих участках склона служат биогенные известняки, соответствующие фации мелководных банок, и эдафогенные брекчии.

На восточной постройке гайота пробы кобальтоносных железомарганцевых корок были отобраны в его северо-восточной части: рядом с бровкой вершинной поверхности (14Д77-2) и на осевой поверхности верхней части северо-восточного отрога (14Д78). Субстратом корок обеих станций являлись эдафогенные брекчии.

#### **Текстурно-структурные характеристики образцов корок гайота Коцебу**

Корка образца 14МТП-01 состоит из 3 слоев – III, II, I-1, слой I-2 не обнаружен (рис. 2а). Верхний слой III – буровато-черного цвета, сложенный неправильной формы выклинивающимися слоями. В отдельных частях слоя встречаются интерстиции, заполненные буро-желтым охристым веществом. Мощность слоя колеблется в диапазоне от 0 до 2.5 см, в среднем около 2 см. Контакт с нижележащим слоем неявный.

Слой II имеет столбчато-дендритовидную структуру, столбцы состоят из тонких перемежающихся между собой черных и буро-черных слоев. Мощность слоя от 2.5 до 6.0 см, в среднем около 3.5 см. Контакт с нижним слоем не очень явный.

Слой I-1 – антрацитоподобный, плотный, массивный. Местами наблюдается слоистая структура. Между слоями наблюдается нитевидное вещество белого цвета, состоящее, скорее всего, из фосфатов. Мощность слоя от 6.0 до 9.5 см, в среднем около 6.5 см. Контакт слоя с субстратом резкий.

Образец 14Д67-2. Верхняя поверхность корок шероховатая до мелкобугорчатой, ровная до пологоволнистой. Боковые и нижние поверхности – кавернозные, каверны могут достигать 2 и более см в диаметре. Разрез корки трехслойный (рис. 2б).

Слой III. Буровато-черный, столбчатый – столбцы до 1 см в 2–3 генерации, составлены чешуями до 2–4 мм; столбцы и чешуи расположены по нормали к поверхности роста. Интерстиции занимают до 20% объема, заполнены бежево-бу-

рым охристым материалом. Мощность слоя колеблется от 0 до 2.5 см, составляя в среднем около 2.0 см. Контакт со слоем II неявный. Рудная оболочка боковых поверхностей слоя имеет “сахаристый” вид – слой IIIсух. имеет мощность до 3–4 см.

Слой II. Пестрый столбчатый, столбцы до 1–2 см, расположение довольно хаотичное, в соответствии с неровностями поверхности роста, часто дендровидные. Структура столбцов чешуйчатая – чешуи до 2–3 мм веерообразного расположения. Интерстиции занимают до 30–40% объема, заполнены светло-бежевым глинистым материалом. Мощность слоя составляет 2.5–6.0 см, средняя – около 3.5 см. Контакт с нижним слоем неявный.

Слой I-1. Антрацитово-черный, массивный, иногда видна слоистость, выявляемая межслойными прожилками фосфата до 0.5 мм. В основании слоя иногда видны признаки пятнистой текстуры. Мощность слоя изменяется от 6.0 до 9.0 см, средняя мощность составляет 6.5 см. Контакт с субстратом не очень четкий, с глубокими затеками руды в субстрат – до 5 и более см.

Образец 14Д77-2 на корковой плите представлен полным 4-х слойным разрезом (рис. 2в). Поверхность корки плоская, ботроидальная. Микрорельеф микробугорчатый.

Верхний слой III буровато-черного цвета имеет неотчетливо выраженную слоистую структуру. Местами слойки формируют столбцы, расположенные по нормали к поверхности роста. Выделяются также вкрапления бурого охристого вещества. Мощность слоя достигает 3 см (в среднем 2.2 см). Слой изменчив по строению: от плотного до пористого, с заполнением пор карбонатным осадком белого цвета (положительная реакция с HCl). Контакт с нижележащим слоем II ботроидально-волнистый. На боковых поверхностях плиты слой III достигает мощности 4 см. Столбчатость отсутствует, поверхность шероховатая.

Слой II радиально-столбчатый, пестроокрашенный, неоднороден по текстуре. Средняя треть слоя рыхлая, пористая. Мощность слоя достигает 4 см (средняя 3.5 см). Слой выклинивается на боковых поверхностях плиты. Контакт с нижележащим слоем I-2 ботроидальный.

Слой I-2 по сравнению со слоем II более плотный, мощностью до 3 см (при средней 2.5 см). Облик пятнистый, столбцы и глобулы рудного материала погружены в карбонатное вещество (положительная реакция с HCl). В нижней части слой характеризуется более темной массой. На границе со слоем I-1 отмечаются фрагменты субстрата: известняка, базальта частично окатанного. На боковых поверхностях плиты слой выклинивается. Контакт с нижележащим слоем I-1 ботроидально-волнистый.

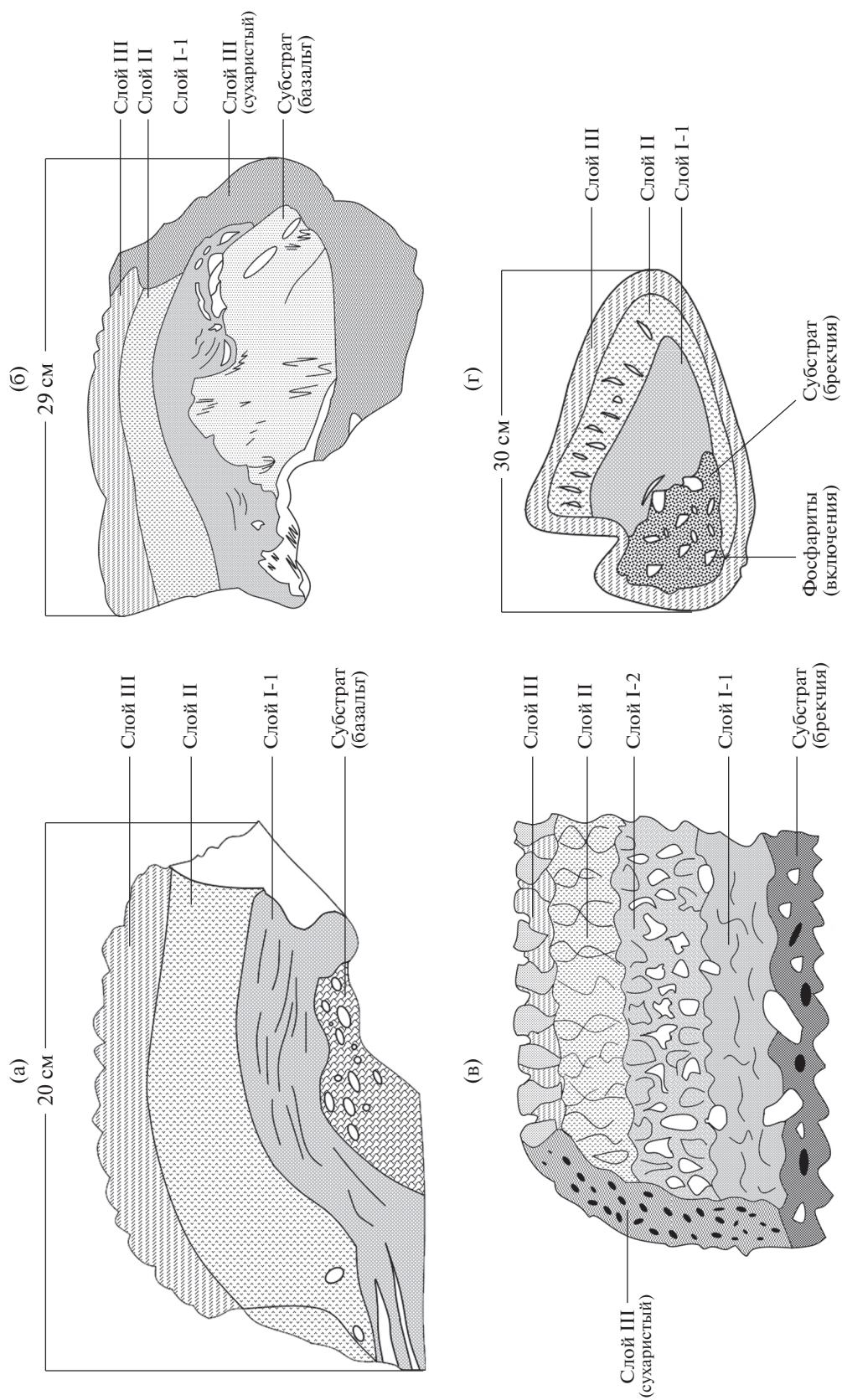


Рис. 2. Разрезы корок: образцы а) 14МТП-01; б) 14Д67-2; в) 14Д77-2; г) 14Д78.

**Таблица 1.** Состав рудных минералов в слоях железоманганцевых корок гайота Коцебу

станция 14МТП-01, слою:			станция 14Д67-2, слою:			
I-1	II	III	I-1		II	III
Fe-вернадит, Mn- фероксигит, вернадит	Fe-вернадит, Mn- фероксигит, бернессит (мало), гетит	Fe-вернадит, Mn- фероксигит,	Fe-вернадит, Mn-фероксигит, вернадит		Fe-вернадит, Mn-фероксигит, гетит	Fe-вернадит, Mn- фероксигит, гетит
станция 14Д78, слою:			станция 14Д77-2, слою:			
I-1	II	III	I-1	I-2	II	III
Fe-вернадит, Mn- фероксигит, вернадит, асболан- бузерит	Fe-вернадит, Mn- фероксигит, бернессит (мало)	Fe-вернадит, Mn- фероксигит, гетит	Fe-вернадит, Mn- фероксигит, вернадит, асболан- бузерит	Fe-вернадит, Mn- фероксигит, вернадит	Fe-вернадит, Mn-фероксигит	Fe-вернадит, Mn- фероксигит, гетит

Нижний слой I-1 черный до сине-черного. Слой представлен тонкослоистой структурой. Местами наблюдаются прожилки с фосфатным веществом. В тоже время железоманганцевое вещество проникает в субстрат – биогенный известняк, образуя рудные тела размером 1–2 см: конкреции, удлиненные корки, микронодули (1–3 мм). Слой выклинивается на боковых поверхностях плит. Максимальная мощность слоя достигает 3 см (средняя 2 см).

В отличие от выше рассмотренного образца 14Д77-2, корка образца 14Д78 состоит из 3-х слоев – III, II и I-1 (рис. 2г).

Слой III. Черного цвета, массивного облика. Поверхность шероховатая, участками сухаристая. Отмечаются единичные трещины, перпендикулярные напластованию. Граница с нижележащим слоем II нечеткая. Мощность слоя колеблется от 1.8 до 2.5 см и в среднем составляет 2 см.

Слой II. Имеет радиально-столбчатое строение, пятнистую окраску за счет заполнения интерстиций между столбцами глинистым веществом палевого цвета. Слой имеет рыхлый облик. Граница между нижележащим слоем I-1 проводится достаточно уверенно. Мощность слоя колеблется от 2.5 до 3.5 см, составляя в среднем 3.0 см.

Слой I-1 плотный, массивный, цвет однородно-черный. Отмечаются редкие, маломощные прожилки фосфатов по слоистости корок. Средняя мощность корки составляет 5.0 см. Контакт с субстратом, эдафогенной брекчией, выражен четкой резкой границей.

**Минеральный состав рудной компоненты корок гайота Коцебу.** В результате исследований установлено, что основными рудными минералами

различных слоев корок являются плохо окристаллизованные, плохо структурно упорядоченные Fe-вернадит, Mn-фероксигит, характерные для каждого отдельного слоя, а также достаточно структурно упорядоченный вернадит, находящийся, в основном, в слое I-1 и в меньшем количестве в слое I-2 (табл. 1). В незначительном (не более 3–4%) количестве в слое I-1 образцов 14МТП01 и 14Д78 присутствует асболан-бузерит. В слоях II образца 14Д67-2 и III образцов 14МТП-01, 14Д67-2, 14Д77-2, 14Д78 корок содержится гетит. Кроме того, в слое II образца 14Д78 в виде примеси отмечается присутствие бернессита.

Таким образом, в результате исследований установлено, что текстурно-структурный облик и минеральный состав слоев корок гайота Коцебу близки, стабильны и однородны. Полученные данные хорошо согласуются с ранее опубликованными [1, 4–6, 8, 9, 11, 12], что позволяет считать изученные корки типичными для Магеллановых гор Тихого океана.

**Химический состав корок гайота Коцебу.** Результаты анализа химического состава корок свидетельствуют о достаточно высокой стабильности содержания как по каждому отдельному катиону металла в каждом из образцов, так и между образцами (табл. 2). В то же время отмечаются различия в распределении отдельных катионов металлов по слоям корок.

Распределение *рудообразующих* металлов (Fe, Mn) выглядит разнонаправленно. Содержание Fe в целом и по отдельным слоям корок гайота Коцебу находится в интервале 6.95–15.36 мас. % (табл. 2). Для разных корок наблюдается общая тенденция – содержание Fe увеличивается от слоя I-1 к

**Таблица 2.** Содержание элементов в кобальтоносных железомарганцевых корках гайота Коцебу

Элемент	Образец 14Д67-2, слои:			Образец 14Д77-2, слои:				Образец 14МТП 01, слои:		
	I-1	II	III	I-1	I-2	II	III	I-1	II	III
Fe	7.82	11.63	14.98	6.95	12.26	13.45	15.36	11.05	10.48	14.14
Mn	13.77	17.08	13.34	17.20	16.34	17.82	13.63	17.43	16.76	15.95
Co	0.25	0.47	0.34	0.31	0.40	0.44	0.31	0.30	0.38	0.39
Ni	0.33	0.40	0.24	0.47	0.36	0.36	0.23	0.31	0.47	0.32
Cu	0.13	0.15	0.067	0.12	0.086	0.064	0.038	0.082	0.18	0.10
Zn	0.048	0.052	0.044	0.063	0.053	0.048	0.043	0.055	0.060	0.052
Pb	0.11	0.10	0.11	0.10	0.10	0.13	0.12	0.17	0.092	0.13
Ba	0.16	0.13	0.10	0.13	0.11	0.13	0.12	0.18	0.16	0.12
Sr	0.13	0.096	0.093	0.13	0.10	0.11	0.10	0.13	0.092	0.10
Ca	13.34	2.01	1.60	11.45	1.80	1.85	1.67	6.60	2.00	1.95
Mg	0.69	0.95	0.78	0.75	0.88	0.84	0.79	0.72	1.01	0.82
Na	1.13	1.39	1.43	1.20	1.37	1.42	1.39	1.32	1.40	1.29
K	0.36	0.61	0.51	0.33	0.51	0.41	0.48	0.039	0.69	0.47
Mo	324	313	260	0.037	321	381	298	480	334	318
Cd	1.9	2.6	1.9	2.5	2.2	2.2	1.9	2.1	3.0	2.4
Sc	16.2	8.9	8.2	11.0	9.0	6.6	7.6	7.4	9.1	8.1
Y	709	168	142	415	151	133	152	283	153	151
La	423	193	200	261	195	200	183	293	153	210
Ce	1053	904	583	1028	770	725	527	1442	881	758
Pr	62.0	38.2	38.3	40.1	38.7	38.1	34.0	45.4	31.9	40.8
Nd	281	167	173	180	170	165	153	190	139	177
Sm	47.8	32.3	32.8	31.5	32.6	31.2	29.7	31.8	27.2	33.6
Eu	12.8	8.3	8.4	8.4	8.4	8.0	7.8	8.3	7.1	8.7
Gd	73.4	39.6	41.1	45.6	40.1	38.2	37.9	43.2	39.8	41.4
Tb	10.0	5.7	5.9	6.3	5.8	5.6	5.6	6.3	5.0	6.1
Dy	63.7	34.4	35.7	40.0	34.7	34.0	33.6	39.3	28.6	35.6
Ho	15.2	7.1	7.5	9.3	6.9	7.1	7.1	8.9	5.9	7.6
Er	46.7	20.7	21.6	29.0	19.5	21.1	21.3	26.4	17.4	22.1
Tm	6.3	2.9	3.1	4.0	2.9	3.0	3.0	3.7	2.5	3.2
Yb	41.6	19.7	20.8	26.9	19.3	19.7	20.2	25.2	16.7	22.1
Lu	7.6	3.0	3.2	4.4	2.9	3.0	3.1	4.0	2.6	3.4
Pt	0.95	0.55	0.14	0.78	0.65	0.25	0.16	0.43	0.74	0.30
Mn/Fe	1.76	1.47	0.90	2.47	1.33	1.32	0.88	1.58	1.60	1.13
ΣРЗЭ	2600	1650	1316	2098	1498	1432	1218	2450	1511	1520
P	5.00	0.37	0.32	3.78	0.35	0.35	0.40	2.16	0.34	0.36

слою III, т.е. возрастает железистость рудного материала (рис. 3а–3в), при незначительном отклонении в образце 14МТП01 (рис. 3в).

В отличие от Fe, для Mn наблюдается противоположная картина. Распределение Mn относительно слоев корок показывает, что в целом его содержание уменьшается от слоя I-1 к слою III (рис. 3а–3в). В то же время, в слое II образцов 14Д67-2 и 14Д77-2 отмечается максимальное его

содержание –17.08 и 17.82 мас. % соответственно (рис. 3а, 3б).

Марганцевый модуль (Mn/Fe) в корках изменяется от 0.88 до 1.76 (табл. 2) – типичном интервале значений для гидrogenных железомарганцевых корок. Исключение составляет Mn/Fe отношение в слое I-образца 14Д77-2, равное 2.47 (табл. 2).



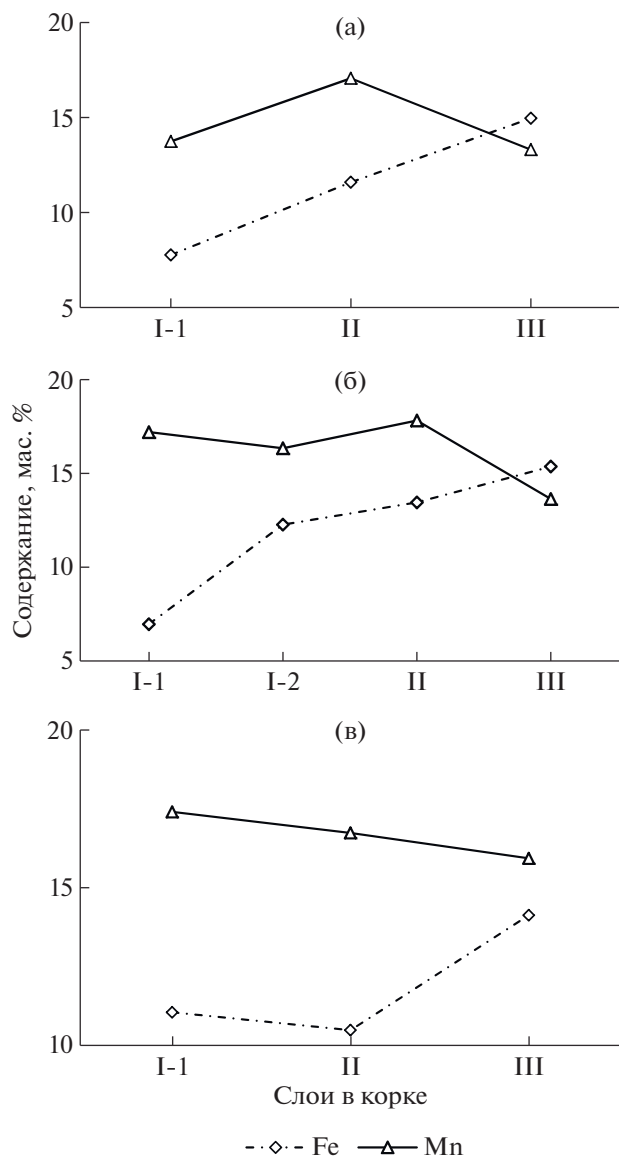


Рис. 3. Содержание катионов Fe и Mn в слоях железоманганцевых корок гайота Коцебу: образцы а) 14Д67-2, б) 14Д77-2, в) 14МТП01.

Распределение катионов *цветных* (рудных) металлов –  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  – крайне неодинаково в слоях корок гайота Коцебу (табл. 2). Ни для одного из данных катионов металлов не установлена какая-либо закономерность в их распределении – в одних корках наблюдается уменьшение их содержания от слоя I-1 к слою III, в других – наоборот увеличение (рис. 4). При этом установлено, что самое низкое содержание  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  отмечается в слое III корок образцов 14Д67-2 и 14Д77-2.

Наиболее стабильны в корках содержания катионов *тяжелых* металлов –  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mo}^{6+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$ , что позволяет считать их практически постоянными величинами (табл. 2).

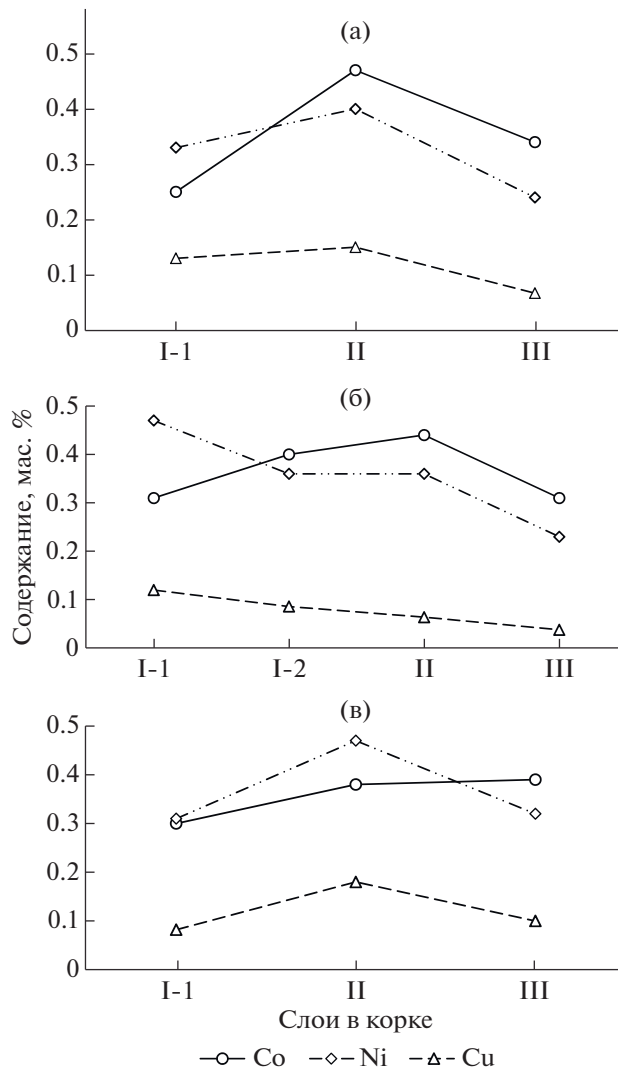


Рис. 4. Содержание катионов цветных (рудных) металлов в слоях железоманганцевых корок гайота Коцебу: образцы а) 14Д67-2, б) 14Д77-2, в) 14МТП01.

В слоях изученных корок гайота Коцебу установлена практически одинаковая картина в содержании катионов *редкоземельных* металлов (табл. 2, рис. 5). Сумма катионов РЗМ в слоях корок составляет от 1218 (обр. 14Д127-2, слой III) до 2600 г/т (обр. 14Д67-2, слой I-1). Наибольший вклад в эту сумму вносят катионы  $\text{Ce}^{3+}$ , доля которых составляет 40.5 (обр. 14Д67-2, слой I-1) – 58.8% (обр. 14МТП 01, слой I-1). Именно в нижнем слое I-1 корок катионы  $\text{Ce}^{3+}$  накапливаются в наибольшем количестве – их содержание превышает 1 кг/т, тогда как в верхнем слое III оно уменьшается почти вдвое. Максимальное содержание катионов  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$  и  $\text{Nd}^{3+}$  также отмечается в слое I-1 данных корок, самое высокое их содержание зафиксировано в образце 14Д67-2 – 709, 423 и 281 г/т соответственно. Для изученных ко-

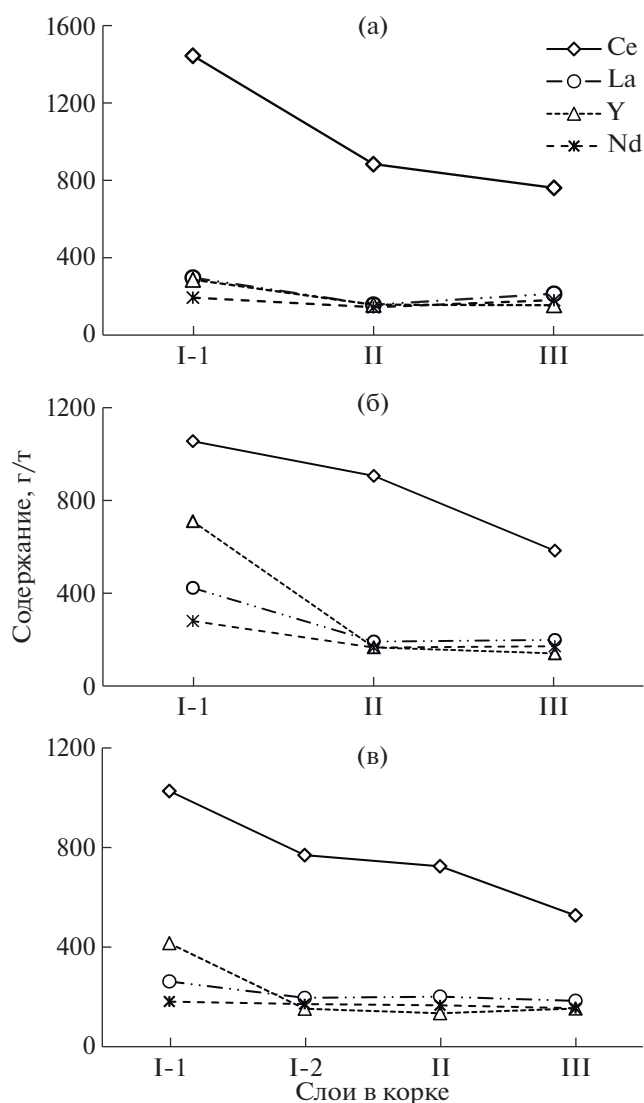


Рис. 5. Содержание катионов легких редкоземельных металлов в слоях железомарганцевых корок гайота Коцебу: а – обр. 14МТП01, б – обр. 14Д67-2, в – обр. 14Д77-2.

рок в целом характерно уменьшение содержания всех катионов редкоземельных металлов от нижнего слоя I-1 к верхнему слою III. Исключение составляют катионы  $\text{Sm}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$ , содержание которых в образце 14МТП01, наоборот, возрастает от подошвы корки к ее верху. Для данного образца в слое II отмечается также минимальное содержание катионов металлов в ряду от  $\text{Pr}^{3+}$  до  $\text{Lu}^{3+}$  (табл. 2). Таким образом, на основании стратиграфической классификации железомарганцевых корок [6] полученные данные свидетельствуют, что максимальное обогащение корок катионами  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$  и  $\text{Nd}^{3+}$  осуществлялось в позднем палеоцене–раннем эоцене (слой I-1), а минимальное концентрирование наблюдается в

плиоцене–квартере (слой III). В среднем–позднем эоцене (слой I-2) и миоцене (слой II) поглощение катионов РЗМ корками было более равномерным.

Величина отношения  $\text{Ce}/\text{La}$  считается генетическим признаком железомарганцевых отложений, в том числе и корок: при значении большем 2 они считаются образованными за счет гидрогенной поставки вещества, при меньшем 2 – за счет терригенной компоненты. Во всех изученных нами слоях корок диапазон величин  $\text{Ce}/\text{La}$  составляет 2.50–5.76, что однозначно свидетельствует о гидрогенном характере их образования, и подтверждается также значениями марганцевого модуля  $\text{Mn}/\text{Fe}$ , которые приведены в табл. 2.

В то же время, содержание катионов  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$  и других РЗМ в одних и тех же слоях корок не совпадает с характером изменения содержания  $\text{Fe}(\text{III})$  (рис. 3, 5; табл. 2). Наиболее существенная разница наблюдается по катионам  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Fe}(\text{III})$  – их накопление носит противоположный характер: если содержание  $\text{Fe}$  возрастает от нижнего слоя I-1 к верхнему слою III, то содержание  $\text{Ce}^{3+}$ , наоборот, уменьшается в том же направлении, причем довольно значительно (рис. 3, 5). С другой стороны, изменение содержания катионов  $\text{Ce}^{3+}$  коррелирует с изменением содержания другого рудообразующего элемента корок –  $\text{Mn}(\text{IV})$ : для обоих компонентов характерна общая тенденция – уменьшение содержания от слоя I-1 к слою III (рис. 3, 5).

Вариабельность изменения содержания катионов  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$  от слоя I-1 к слою III настолько незначительна, что на соответствующих графиках это выражается в виде практически постоянной прямой линии (рис. 5). Близкие значения содержания отмечаются и для остальных катионов редкоземельных металлов. И только для корок образца 14Д67-2 наблюдается существенное уменьшение содержаний данных катионов металлов от нижнего слоя I-1 к среднему слою II (рис. 5б).

Картина изменения содержания катионов редкоземельных металлов для усредненных (валовых) корок каждого образца и в целом для всех изученных корок гайота Коцебу аналогична той, которая наблюдается для каждого отдельного слоя корок (рис. 6). В каждом из образцов также отмечается высокое содержание, прежде всего катионов  $\text{Ce}^{3+}$ , а также  $\text{Y}^{3+}$  и  $\text{Nd}^{3+}$  и несколько повышенное содержание  $\text{Gd}^{3+}$  и  $\text{Dy}^{3+}$ .

Распределение катионов РЗМ в корках, нормализованное на соответствующий катион металла в североамериканском сланце NASC, свидетельствует о близком и равномерном характере их распределения как в слоях каждого отдельного образца, так и между слоями корок разных образ-



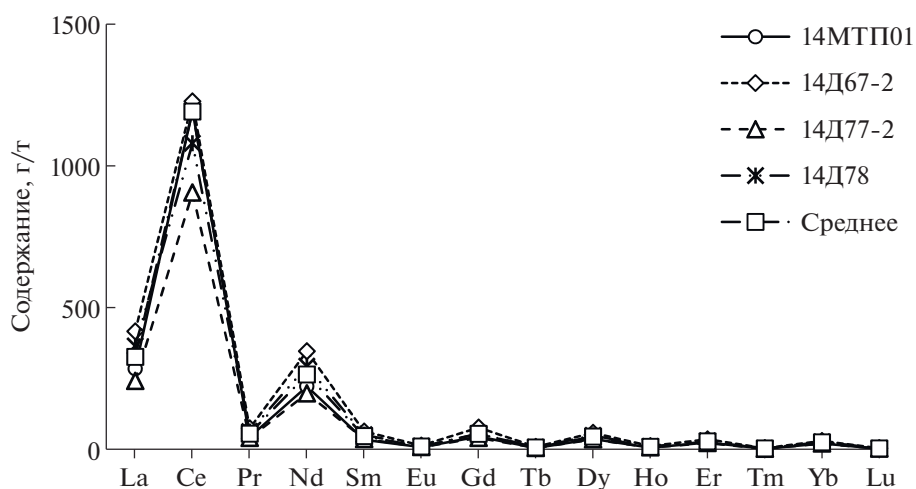


Рис. 6. Содержание катионов РЗМ в усредненных (валовых) пробах корок гайота Коцебу.

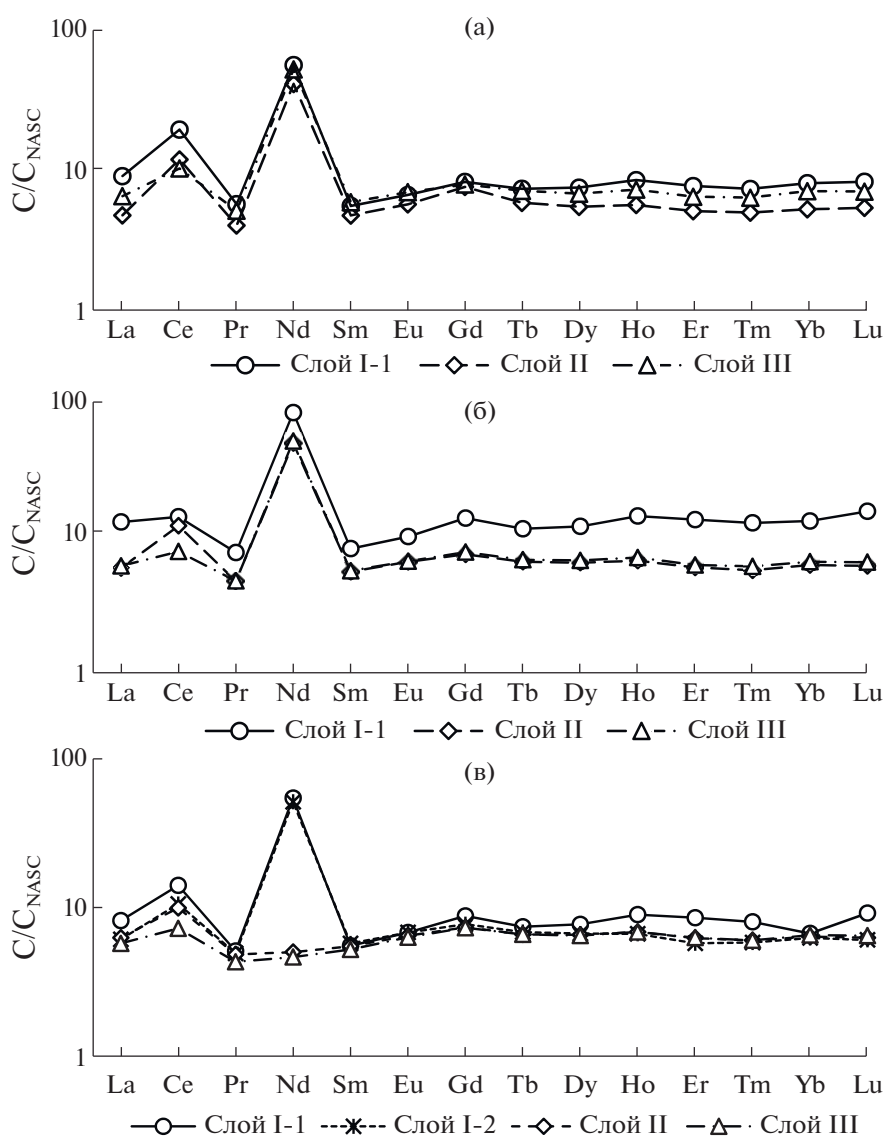


Рис. 7. Распределение катионов РЗМ в слоях корок гайота Коцебу, нормализованное на соответствующий компонент NASC: а – образец 14МТП01; б – образец 14Д67-2; в – образец 14Д77-2.

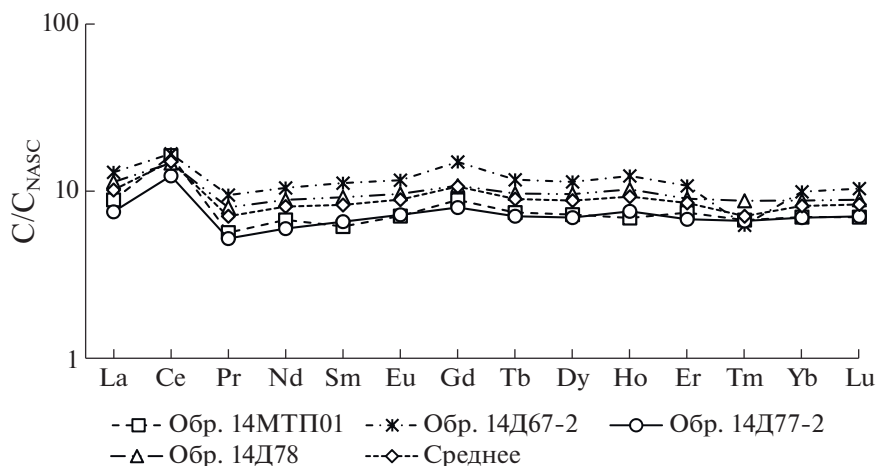


Рис. 8. Распределение катионов РЗМ в корках гайота Коцебу, нормированное на NASC.

цов (рис. 7). На этом фоне для трех исследованных образцов корок — 14МТП01, 14Д67-2 и 14Д77-2 — отмечается общая тенденция: незначительная положительная аномалия катионов  $\text{Ce}^{3+}$  в нижнем слое I-1, которая в наибольшей степени проявлена в образце 14МТП01 (рис. 7).

Особенностью исследованных данных корок является также значительная положительная аномалия катионов  $\text{Nd}^{3+}$ , дифференцированно проявленная в каждом из их слоев (рис. 7). Но и в данном случае установлена общая тенденция — максимальное ее значение характерно для нижнего слоя I-1 корок. При этом среди всех образцов в наибольшей степени она наблюдается в образце 14Д67-2. В слоях II и III образцов 14МТП01 и 14Д67-2 положительная аномалия катионов  $\text{Nd}^{3+}$  становится меньше, а в слоях I-2 и II образца 14Д77-2 она и вовсе не отмечается.

Из анализа зависимостей распределения катионов РЗМ в усредненных пробах корок каждого образца и среднего состава корок в целом (рис. 8) также вытекает характерная закономерность — положительная Ce аномалия. Кроме того, выявлена незначительная положительная аномалия Gd, в наибольшей степени проявленная в образце 14Д67-2. В этом же образце видна существенная отрицательная аномалия Tm, которая не отмечалась ни в одном из слоев корок как данного, так и других образцов корок.

Низкое содержание катионов Sc (первые г/т) позволяет считать его распределение в слоях корок гайота Коцебу равномерным (табл. 2). Максимальное содержание катионов Sc — 16,2 г/т — установлено только в нижнем слое I-1 корок образца 14Д67-2.

Таким образом, рассмотренное распределение катионов металлов различной химической природы по слоям корок гайота Коцебу свидетель-

ствует о явно неравномерном их поступлении в железомарганцевые корки, несмотря на практически постоянные физико-химические параметры океанской воды в течение десятков миллионов лет. Источниками катионов металлов могли быть гидрогенные, гальмиролитические, гидротермальные и другие, но все они являются косвенными данными для непосредственного формирования корок в разные геологические эпохи. Однако непосредственным источником концентрирования катионов редкоземельных металлов в корках был гидрогенный — придонная океанская вода. При этом, максимальное обогащение корок катионами  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$  и  $\text{Nd}^{3+}$  осуществлялось в позднем палеоцене — раннем эоцене (нижний I-1 слой) — на первой стадии их образования. Полученные данные по коркам гайота Коцебу хорошо согласуются с данными по коркам из других районов Тихого океана [1–18].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изученные кобальтоносные железомарганцевые корки гайота Коцебу, отобранные с поверхности разных типов субстратов, характеризуются слоистым и массивным строением. В отдельных массивных корках наблюдаются дендриты и радиально-лучистые агрегаты, состоящие из тонких слоев минералов марганца и железа. В ряде корок встречаются участки глобулярного строения, представленные железомарганцевыми глобулями довольно плотной консистенцией. Рудная железомарганцевая масса слоев I-1, I-2 и II корок разделена многочисленными трещинами, которые в разной степени выполнены в основном фосфатным веществом (апатитом) и глинистыми минералами, последние из которых встречаются и в слое III.

Основными рудными минералами всех слоев корок гайота Коцебу являются плохо окристаллизованные с низкой степенью упорядоченности структуры Fe-вернадит и Mn-ферроксигит, представленные зернами различной формы и их скоплениями. В слоях I-1 и I-2 (иногда в слое II) отмечается достаточно хорошо окристаллизованный вернадит, но в меньшем количестве по сравнению с Fe-вернадитом и Mn-ферроксигитом. К рудным минералам корок относятся также асболанбузерит, присутствующий в слое I-1, и бернессит, встречающийся в слое II.

Из породообразующих минералов в слоях I-1, I-2 и II присутствуют апатит, образующий скопления в межрудном пространстве и в трещинах, а также глинистые минералы, характерные для всех слоев корок.

Кобальтоносные железомарганцевые корки гайота Коцебу стабильны по составу катионов металлов, но содержания многих из них различаются как в распределении по слоям корок. Разное содержание одних и тех же катионов металлов в соответствующих слоях одной корки или нескольких корок в пределах данного гайота, свидетельствует о явно неравномерном характере их поступления в рудные минералы, несмотря на практически постоянные физико-химические параметры океанской воды, а также о явно имевших место локальных условиях как в момент образования, так и последующего роста корок в разные геологические эпохи.

Следовательно, можно считать, что все изученные кобальтоносные железомарганцевые корки являются типичными как для гайота Коцебу, так и для гайотов Магеллановых гор Тихого океана.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Богданов Ю.А., Горшков А.И., Гурвич Е.Г., Богданова О.Ю. и др. Железо-марганцевые корки и конкреции гайотов северо-западной части Тихого океана // Геохимия. 1998. № 5. С. 518–531.
2. Гайоты Западной Пацифики и их рудоносность / Ю.Г. Волохин, М.Е. Мельников, Э.Л. Школьник и др. М.: Наука. 1995. 368 с.
3. Дубинин А.В. Геохимия редкоземельных элементов в океане. М.: Наука, 2006. 360 с.
4. Железомарганцевые корки и конкреции подводных гор Тихого океана / Под ред. Лисицына А.П. М.: Недра, 1990. 227 с.
5. Кобальтобогатые руды Мирового океана. СПб: ВНИИОкеангеология, 2002. 167 с.
6. Мельников М.Е. Месторождения кобальтоносных марганцевых корок. Геленджик: ФГУП ГНЦ, 2005. 230 с.
7. Мельников М.Е. Кобальтоносные железомарганцевые корки // Мировой океан. Т. 3. Твердые полезные ископаемые и газовые гидраты в океане. М.: Научный мир, 2018. С. 267–322.
8. Мельников М.Е., Плетнев С.П. Распределение цезия в скоплениях железомарганцевых корок различного ранга на Магеллановых горах (Тихий океан) // Геология и полезные ископаемые Мирового океана. 2009. № 1. С. 23–36.
9. Мельников М.Е., Седышева Т.Е. Редкоземельные элементы в железомарганцевых корках Магеллановых гор (Тихий океан) // Благородные, редкие и радиоактивные элементы в рудообразующих системах. Материалы Всеросс. научной конференции с международным участием (Новосибирск 28–30 октября 2014 г.) Новосибирск: ИНГГ СО РАН, 2014. С. 442–449. [Электр. ресурс] <http://shakhov.igm.nsc.ru/pdf> Access: 15.12.2018.
10. Михайлик П.Е., Ханчук А.И., Михайлик Е.В. и др. Аномально высокое содержание ртути в гидротенных железомарганцевых корках гайота СЕТ (СЗ ПАЦИФИКА) // Геология и геофизика. 2018. Т. 59. № 3. С. 275–285.
11. Новиков Г.В., Мельников М.Е., Богданова О.Ю., Викентьев И.В. Природа кобальтоносных железомарганцевых корок Магеллановых гор Тихого океана. Сообщение 1. Геология, минералогия, геохимия // Литология и полез. ископаемые. 2014. № 1. С. 3–25.
12. Новиков Г.В., Седышева Т.Е., Лобковский Л.И. и др. Рудоносность кобальтоносных железомарганцевых корок гайота Говорова Магеллановых гор Тихого океана // Докл. РАН. Науки о Земле. 2021. Т. 499. № 2. С. 88–94.
13. Aplin A.C., Cronan D.S. Ferromanganese oxide deposits from the Central Pacific Ocean. I. Encrustations from the Line Island Archipelago // Geochim. et cosmochim. Acta. 1985. V. 49. № 2. P. 427–436.
14. Bau M., Koschinsky A., Dulski P., Hein J.R. Comparison of the partitioning behaviours of yttrium, rare earth elements, and titanium between hydrogenetic marine ferromanganese crusts and seawater // Geochim. et cosmochim. Acta. 1996. V. 60. P. 1709–1725.
15. De Carlo E.H., McMurtry G.M. Rare-earth element geochemistry of ferromanganese crusts from the Hawaiian Archipelago, central Pacific // Chem. Geol. 1992. V. 95. P. 235–250. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(92\)90014-V](https://doi.org/10.1016/0009-2541(92)90014-V)
16. Hein J.R., Koschinsky A., Bau M. et al. Cobalt-rich ferromanganese crusts in the Pacific // Handbook of marine mineral deposits / Cronan D.S. (Ed.). Boca Raton, London, New York: CRC Press, 2000. С. 239–279.
17. Hein J.R., Mizell K., Koschinsky A., Conrad T.A. Deep-ocean mineral deposits as a source of critical metals for high- and green-technology applications: Comparison with land-based resources // Ore Geol. Rev. 2013. V. 51. P. 1–14.
18. Koski R.A. Ferromanganese deposits from the gulf of Alaska Seamount Province. Mineralogy, chemistry and origin // Can. J. Earth Sci. 1988. V. 25. № 1. P. 116–133.

## Cobalt-Rich Ferromanganese Crusts of the Kotzebue Guyot of the Magellan Seamounts of the Pacific Ocean: Conditions of Occurrence, Mineralogy, and Geochemistry

G. V. Novikov<sup>a, #</sup>, T. E. Sedysheva<sup>b, c</sup>, O. Yu. Bogdanova<sup>a</sup>, N. V. Lobus<sup>a</sup>

<sup>a</sup>*Shirshov Institute of Oceanology, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

<sup>b</sup>*I.S. Gramberg VNIIOkeangeologiya, St. Petersburg, Russia*

<sup>c</sup>*Yuzhmorgeologiya JSC, Gelendzhik, Russia*

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

The article describes the geological conditions of the formation of cobalt-rich ferromanganese crusts on the Kotzebue Guyote in the Magellanic Mountains system of the Pacific Ocean. It has been established that the crusts are deposited on dense organogenic-clastic limestones, breccias and volcanoclastic rocks. Crusts are three- or four-layer formations. The main ore minerals of all layers of crusts are Fe-vernadite, vernadite and Mn-feroxigite. It is found that the Fe content increases and Mn decreases from layer I-1 to layer III. For ore metal cations –  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  – no regularity in their distribution has been established: in some crusts there is a decrease in their content from layer I-1 to layer III, in others, on the contrary, an increase. The most stable contents in the guyot crusts are observed for heavy metal cations –  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mo}^{6+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$ . The contents of rare-earth metal cations in layers of different crusts and in crusts are generally quite stable and close to each other, and their distribution does not coincide with the distribution of Fe(III). The distribution of  $\text{Ce}^{3+}$  cations is similar to the distribution of another ore-forming element of crusts – Mn(IV).

**Keywords:** Cobalt-rich ferromanganese crusts, Kotzebue guyot, ore minerals, non-ferrous, heavy, rare, rare earth metals