— ГЕОХИМИЯ —

УДК 551.464.32:551.35

## ФОРМЫ ЗОЛОТА И ПЛАТИНЫ В ЖЕЛЕЗО-МАРГАНЦЕВЫХ КОРКАХ МАГЕЛЛАНОВЫХ ГОР (ТИХИЙ ОКЕАН)

© 2004 г. Е. В. Коноплева, Г. Н. Батурин, Р. В. Голева, В. Т. Дубинчук, М. Е. Мельников, Е. Г. Ожогина, В. М. Юбко

Представлено академиком А.П. Лисицыным 16.02.2004 г.

Поступило 24.02.2004 г.

Железо-марганцевые (или, как их часто называют, рудные) корки на подводных горах являются одним из основных видов твердых полезных ископаемых Мирового океана. Характерной чертой состава корок является высокое содержание в них марганца, железа и ряда цветных, редких и благородных металлов, включая кобальт, никель, медь, цинк, а также редкие земли, платину и в меньшей степени золото [1]. По предшествующим данным, содержание в них золота составляет обычно 0.002–0.015 г/т и платины 0.1–4 г/т, в то время как среднее содержание этих металлов в осадочных породах и океанских осадках составляет соответственно 0.002 и 0.005 г/т [1–4].

Вопрос о форме нахождения и генезисе благородных металлов в рудных корках издавна привлекает внимание геохимиков, но пока не решен. Одни исследователи считают, что эти металлы извлекаются гидроксидами марганца и железа из морской воды и находятся в корках в ультрарассеянном сорбированном состоянии [5], другие полагают, что платиноиды и некоторые другие тяжелые металлы имеют внеземное происхождение и попадают в медленно растущие корки в составе "космогенных шариков", которые давно уже были обнаружены в составе этих рудных образований [6]. Не исключают также версию магматического или гидротермального источника металлов [7, 8], но каждая из этих гипотез остается дискуссионной.

Настоящая работа посвящена описанию новых данных, касающихся содержания и конкретных форм нахождения золота и платины в железо-марганцевых корках Тихого океана.

Объектом исследования послужил материал четырех технологических проб массой от 235 до

Институт океанологии им. П.П. Ширшова

Российской Академии наук, Москва

НИПИОкеангеология, Геленджик

487 кг, отобранных при драгировании вершин и склонов Магеллановых гор (гайоты ИОАН и Дальморгеология) на глубинах преимущественно 1.5–2.5 км в двух рейсах научно-исследовательского судна "Геленджик" в 2000–2002 гг. Общие сведения о геологии этого района приведены в [9].

Исследование корок и выделенных из них тяжелых и магнитных фракций проводилось во Всероссийском научно-исследовательском институте минерального сырья комплексом минералого-аналитических методов, включающим высокоразрешающую оптическую микроскопию, рентгенографию, ИК-спектроскопию, аналитическую электронную микроскопию с микродифракцией и микрозондированием, рентгеноспектральный флуоресцентный анализ и ИСП-МС (индуктивно связанной плазмы с масс-спектрометрией). Содержание платины определялось комбинированным химическим и рентгеноспектральным методом, содержание золота – пробирным методом.

Мощность рассматриваемых корок колеблется от 2–5 до более 20 см. В их составе выделяется до 5 слоев, разделенных эрозионными поверхностями и различающихся по цвету, степени плотности и текстурно-структурным характеристикам. Наиболее типичными микроструктурами являются разнообразные глобулярные и колломорфные формы в сочетании с дендритовыми образованиями, порами и кавернами.

По химическому составу рассматриваемые корки сходны с аналогичными рудами из других районов Тихого океана и содержат: 31.0–37.5% MnO<sub>2</sub>; 20.3–23.0% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 6.0–9.5% SiO<sub>2</sub>; 0.7–2.1% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 1.5–1.9% TiO<sub>2</sub>; 1.9–2.1% Na<sub>2</sub>O; 0.6–0.8% K<sub>2</sub>O; 2.0–2.5% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; 8.5–19.1% H<sub>2</sub>O<sup>-</sup> и 8.9–9.7% H<sub>2</sub>O<sup>+</sup>. Содержание рудных и благородных металлов следующее: 0.45–0.70% Co; 0.37–0.43% Ni; 0.11–0.17% Cu; 0.010–0.125 г/т Au; 0.35–1.31 г/т Pt.

В минеральном составе корок преобладает вернадит (часто железистый), составляющий в среднем 65%. Содержание оксидов и гидроксидов железа (в основном гётит и фероксигит) состав-

Всероссийский институт минерального сырья им. Н.М. Федоровского, Москва



Рис. 1. Пластинка самородного золота длиной 0.8 мкм и ее микродифракционная картина (МДК). Проба 1, магнитная фракция, ПЭМ. (Здесь и далее: ПЭМ – просвечивающий электронный микроскоп, РЭМ – растровый электронный микроскоп.)

ляет в среднем 12, слоистых алюмосиликатов 10, карбонатов 5, фосфатов 2.5, кварца 1.3, акцессорных рудных минералов тяжелой фракции менее 1%.

При исследовании выделенной из образцов корок гравиметрическим методом тяжелой рудной фракции установлено, что в ее составе присутствуют шпинель, апатит, ксенотим, сульфиды, самородные металлы и интерметаллические соединения. Некоторые из этих минералов, в частности сульфиды, были ранее идентифицированы в основной массе рудных корок и глубоководных железо-марганцевых конкреций преимущественно в виде микро- и ультрамикроскопических включений [1, 10–12].

Согласно результатам электронно-микроскопических исследований, в корках установлено самородное золото и гидроксид золота AuOOH.

Самородное золото присутствует в виде изолированных зерен удлиненно-овальной формы длиной 0.8 мкм (рис. 1), а также в виде аналогичных по размеру зерен в микрозернистой массе вернадита, но чаще оно встречается в виде частиц размером 0.008–0.01 мкм на поверхности вернадитовых оолитов и на гётите.

Значительно более широко распространены выделения гидроксида золота, аналогичные тем, которые были описаны ранее в элювиальных россыпях Южного Урала [13]. В корках ультрамикроскопические частицы гидрата золота встречаются на разном субстрате – на слоистых алюмосиликатах, на шпинели, но чаще всего на гётите и вернадите (рис. 2). Наряду с этим золото присутствует в агрегатах сложного железо-полиметаллического состава, содержащих цинк, никель и медь.

Платина идентифицирована в корках при их просмотре как под оптическим, так и под электронным микроскопом. В частности, встречены единичные относительно крупные частицы платины, имеющие форму упругих пластинок размером порядка  $1 \times 1 \times 0.1$  мм, тонких чешуек размером  $1.3 \times 0.5$  мм и каплевидных образований длиной около 0.4 мм (рис. 3). Под электронным микроскопом платина установлена в основном в мелкочешуйчатых агрегатах слоистых алюмосиликатов – в виде включений неправильной формы размером около 0.1 мкм и в виде тонкодисперсных частиц.

Обнаружен также минеральный агрегат с ячеистой поверхностью размером 1 × 2 мкм, представляющий собой сросток шпинели и металлической фазы, обладающей гранецентрированной кубической структурой. Судя по микродифракционной картине, эта фаза является одним из элементов платиновой группы – иридием или палладием.

Судя по рентгеновским характеристическим спектрам в растровом электронном микроскопе, содержание платины значительно возрастает в тех участках корок, которые обогащены кальцием и фосфором (т.е., видимо, апатитовой фазой), но обеднены марганцем и железом.

В исследованном материале, как и в корках из других районов океана, встречаются "космогенные" шарики диаметром до 0.5 мм, которые обычно обогащены наряду с кобальтом и другими металлами, включая платину [1]. Однако в исследованном нами материале эти шарики оказались состоящими из чистого камасита (FeNi) без признаков наличия платины.

В целом приведенные данные показывают, что содержание золота в железо-марганцевых корках Магеллановых гор значительно выше по сравнению с аналогичными по основному химическому составу корками из других районов океана. Минералогически оно представлено гидроксидом золота и в меньшей степени самородным золотом и ассоциирует преимущественно с гидроксидами железа, находясь в ультрарассеянном состоянии.

Содержание самородной платины, нередко сопутствующей золоту, находится в исследованных корках в тех же пределах, что и в других районах океана. Платина также находится в ультрарассеянном состоянии, и лишь в нескольких случаях обнаружены частицы металла размером в доли миллиметра.

Предполагают, что поступление благородных металлов в железо-марганцевые корки может происходить как путем осаждения их из водной толщи, так и при контакте поверхности корок с омывающей их придонной водой.

Уменьшение содержания растворенной платины в глубинных водах по сравнению с верхними горизонтами свидетельствует, что существует механизм ее извлечения и осаждения в составе взвеси [14]. С другой стороны, высказывалось предположение, что платина может осаждаться на по-

ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК том 397 № 2 2004



Рис. 2. Формы гидрата золота в минеральных агрегатах. а – гидрат золота (светлое) в чешуйчатом агрегате слоистого алюмосиликата, проба 1, магнитная фракция, ПЭМ, на врезке – МДК гидрата золота; б – гидрат золота и шпинель; проба 4, магнитная фракция, ПЭМ; на врезках – МДК гидрата золота (вверху) и шпинели (внизу); в – гидрат золота в гётите, проба 4, магнитная фракция, ПЭМ, на врезках – МДК гидрата золота (внизу) и сётита (вверху).

верхности корок благодаря ее восстановлению при переходе 2-валентного марганца в 4-валентный [15]. Но в связи с тем, что в изученных нами корках платина ассоциирует в основном не столько с марганцевой, сколько с фосфатной фазой (хотя и не связана с ней непосредственно), первое предположение представляется более реальным. Считается, что в восстановлении платины, находящейся в океанской воде в форме хлорида, до элементного состояния может играть роль органическое вещество, с которым связано фосфато-

ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК том 397 № 2 2004

накопление [1], причем следы органики в рудных корках видны под электронным микроскопом в виде графитизированных частиц.

Кроме того, ранее было показано, что в вертикальном разрезе корок с горы Шумана (Тихий океан), рост которых начался около 80 млн. лет назад, пики содержаний платины также сопутствуют, но с небольшим смещением, эпизодам фосфатонакопления, с которыми связывают изменение физико-химической обстановки от окислительной к субокислительной, что должно способствовать



Рис. 3. Частицы самородной платины разной формы и их энергодисперсионный спектр. Проба 1, магнитная фракция, РЭМ.

восстановлению и осаждению платины из придонной воды [8].

Что же касается гипотезы космогенного происхождения платины в железо-марганцевых корках, то в данном случае она не подтверждается, поскольку в нашем образце космогенного камасита платина отсутствует. Но в тех случаях, когда в корках присутствует заметное количество обогащенного платиной космогенного материала, его общий вклад в баланс платины невелик. Об этом свидетельстует то, что отношение Pt/Ir в корках такое же, как в океанской воде, в то время как в космогенном материале оно, судя по имеющимся данным, многократно выше [8].

Вопрос о роли вулканогенно-гидротермального источника благородных металлов в железомарганцевых корках находится в стадии изучения. Установлено также, что в некоторых горизонтах корок с подводной горы Шумана наблюдается аномально повышенное по сравнению с другими редкоземльными элементами содержание европия [9], что может служить показателем гидротермальной поставки материала. При этом сульфиды, осаждающиеся из гидротермальных растворов на дне океана, бывают обогащены золотом [1]. В связи с этим нельзя исключить того, что одним из источников золота в железо-марганцевых корках были поствулканические растворы, так как большая часть подводных гор имеет вулканическое происхождение.

Что касается происхождения частиц самородной платины и, возможно, интерметаллических соединений, то они могли попасть в состав корок вместе с обломками базальтоидного материала из подстилающего субстрата, поскольку отложения на подводных горах неоднократно подвергались размыву, о чем свидетельствуют поверхности несогласия в вертикальном разрезе корок.

Часть работы выполнена при поддержке РФФИ (проект 03–05–65400).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Батурин Г.Н. Руды океана. М.: Наука, 1993. 304 с.
- Landmesser C.W., Kroenke L.W., Glasby G.P. et al. // South Pacif. Mar. Geol. Notes. 1976. V. 1. № 3. P. 17–40.
- 3. Батурин Г.Н., Фишер Э.И., Курский А.Н., Пучкова Т.В. // ДАН. 1985. Т. 285. № 4. С. 992–996.
- 4. Батурин Г.Н., Фишер Э.И., Курский А.Н. и др. // Геохимия. 1986. № 6. С. 51–759.
- Colodner D.C., Boyle E.A., Edmond J.M., Thomson J. // Nature. 1992. V. 358. P. 402–404.
- Kozakevitch A. // C.R. Acad. sci. B. 1987. T. 305. № 2. P. 105–108.
- 7. Vonderhaar D.L., McMurtry G.M., Garbe-Schonberg D. et al. // SEPM Spec. Publ. 2000. № 66. P. 287–308.
- Рудашевский Н.С., Крецер Ю.Л., Аникеева Л.И. и др. // ДАН. 2001. Т. 378. № 2. С. 246–249.

ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК том 397 № 2 2004

- Гайоты Западной Пацифики и их рудоносность / Под ред. И.Н. Говорова, Г.Н. Батурина. М.: Наука, 1995. С. 245–265.
- Батурин Г.Н., Дубинчук В.Т. Микроструктуры железо-марганцевых конкреций океана. М.: Наука, 1989. 288 с.
- 11. Юбко В.М., Голева Р.В., Мельников М.Е. и др. // ДАН. 2002. Т. 384. № 6. С. 802–805.
- Кобальтбогатые руды Мирового океана / Под ред. С.И. Андреева. СПб.: ВНИИОкеангеология, 2002. 167 с.
- 13. Новгородова М.И., Трубкин Н.В., Генералов М.Е. // ДАН. 1995. Т. 344. № 4. С. 525–529.
- 14. Jacinto G.S., Van Den Berg C.M.G. // Nature. 1989. V. 338. № 6213. P. 332–334.
- 15. Halbach P. // Geol. Rdsch. 1986. Bd.75. H.1. S. 235-247.