

**АКЦЕССОРНЫЕ МЕТАЛЛЫ В ЖЕЛЕЗО-МАРГАНЦЕВЫХ КОРКАХ ХРЕБТА  
ГАЛАГАНА (ЯПОНСКОЕ МОРЕ)**

***Н.В. Астахова, О.Н. Колесник***

*Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева ДВО РАН, ул. Балтийская 43, г. Владивосток,  
690041; e-mail: nvast@mail.ru*

Поступила в редакцию 10 июля 2009 г.

Железо-марганцевые корки хр. Галагана содержат многочисленные включения зерен цветных (Cu, Zn, Pb, Sn, Ni, W, Mo, Bi, As) и благородных (Ag, Pd, Pt) металлов в виде самородных элементов, сульфидов, сульфатов, оксидов, молибдатов, вольфраматов или интерметаллических соединений. Почти все выявленные акцессорные металлы встречаются как в верхней, марганцевой, так и в нижней ожелезненной частях корки. В верхней части цветные металлы присутствуют преимущественно в виде интерметаллических соединений или в самородном виде, а в нижней – в сульфатной или сульфидной форме. Делается вывод о том, что источниками акцессорных металлов являются, вероятнее всего, постмагматические высокотемпературные газо-гидротермальные флюиды.

***Ключевые слова:* железо-марганцевые корки, цветные, благородные металлы, интерметаллические соединения, сульфиды, сульфаты, Японское море, хребет Галагана.**

**ВВЕДЕНИЕ**

Окраинные моря северо-востока Азии являются тектонически активным регионом планеты с развитыми процессами рифтогенной деструкции земной коры и большим количеством вулканических построек на морском дне [10]. Склоны этих вулканов покрыты железо-марганцевыми корками разной мощности, образование которых связано с поствулканическими газо-гидротермальными процессами [2, 15]. При изучении аншлифов рудных корок со склонов подводных вулканов Охотского и Японского морей при помощи микронзондового анализатора JXA-8100 во всех образцах обнаружены многочисленные включения зерен цветных и благородных металлов в виде самородных элементов, сульфидов, сульфатов, оксидов или интерметаллических соединений [1, 3]. В данной работе прослежено изменение химического состава акцессорных рудных минералов по разрезу самых мощных (до 20 см) в дальневосточных морях железо-марганцевых корок, образовавшихся на склонах хр. Галагана.

**МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ**

Материалом для исследования послужили образцы железо-марганцевых корок из коллекции отдела геологии и геофизики ТОИ ДВО РАН. Для опре-

деления содержания в них макро- (Fe, Mn, Si, Al, Ca, Mg, Ti) и микроэлементов (Ni, Co, Cu, Pb, Mo, Zn) использовался метод атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на спектрально-аналитическом комплексе PLASMAQUANT 110 (Analytik Jena AG, Германия). Кроме того, содержание макрокомпонентов, железа и марганца, контролировалось колориметрическим методом на фотоколориметре КФК-2.

Для выяснения форм нахождения и особенностей распределения благородных и цветных металлов нами были изготовлены аншлифы железо-марганцевых корок, которые изучались в аналитическом центре ДВГИ ДВО РАН при помощи микронзондового анализатора JXA-8100 (JEOL, Япония) с тремя волновыми спектрометрами, доукомплектованными энергодисперсионным спектрометром INCAx – sight (OXFORD Instruments, Англия).

Анализ осуществляется при ускоряющем напряжении 20 кВ, угле отбора излучения – 45°, с использованием библиотеки эталонов пользователя. Количественный и полуквантитативный анализ производился по процедуре PhyRoZ, являющейся стандартной программой энергодисперсионного анализатора Link ISIS.

Для исследования образец напылялся тонким слоем углерода. Объем области, в которой произво-

дится определение состава, в среднем принимается за грушевидный объем с максимальным размером 3–4 микрона. Рентгеновский спектр этой области анализируется ЭДС и отображается на экране. С помощью программного обеспечения компьютер производит анализ этого спектра и указывает положения линий тех элементов, которые были программно обнаружены.

#### ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ хр. ГАЛАГАНА

Хр. Галагана представляет собой вулканическую постройку в южной части Центральной котловины Японского моря, образованную цепочкой вулканов миоценового возраста. Хребет вытянут в субмеридиональном направлении на 25 км при ширине до 15 км. Его основание эллипсовидной формы расположено на глубине 2700 м. Островеишинные горы на гребне хребта возвышаются над дном котловины на 1900 м. Эта вулканическая постройка сложена массивными и пористыми оливин-пироксеновыми и пироксеновыми базальтами. Первые представляют собой породы с гиалопилитовой или интерсертальной структурой основной массы, которая составляет 50–70 % объема породы и состоит из микролитов плагиоклаза, редких мелких зерен пироксена и стекла (участками хлоритизированного и железненного). Порфиновые выделения представлены оливинном, моноклинным пироксеном (авгитом), реже ромбическим пироксеном (гиперстеном), а также плагиоклазом (45–60 % An) в виде тонких микролитов в основной массе. Отдельные кристаллы оливина замещены идингситом. Пироксеновые базальты по структуре аналогичны вышеописанным. Основная масса их состоит из темного стекла с примесью рудного минерала, а порфиновые выделения представлены плагиоклазом (50–55 % An), фенокристаллами ромбического и моноклинного пироксена с преобладанием последнего. Склоны хребта, за исключением привершинной части, покрыты мало мощными диатомовыми осадками, вероятно, позднемиоценового возраста [7, 8].

При драгировании привершинной части хребта (ст. 1225, координаты: 38°14.2' с.ш. и 132°34.2' в.д., интервал 1050–950 м) были подняты железо-марганцевые корки на обломках базальтов. Корки имеют слоистое строение. Верхний слой сложен сажистыми черными пористыми железо-марганцевыми агрегатами мощностью до 8 см, переходящими в следующий бурый железненный слой мощностью 10–12 см. Ожелезненный слой постепенно переходит в лимонитизированный базальт. В этом слое железо-марганцевые породы слагают отдельные участки – трещины, поры – и образуют псевдоморфозы по отдельным минералам [7].

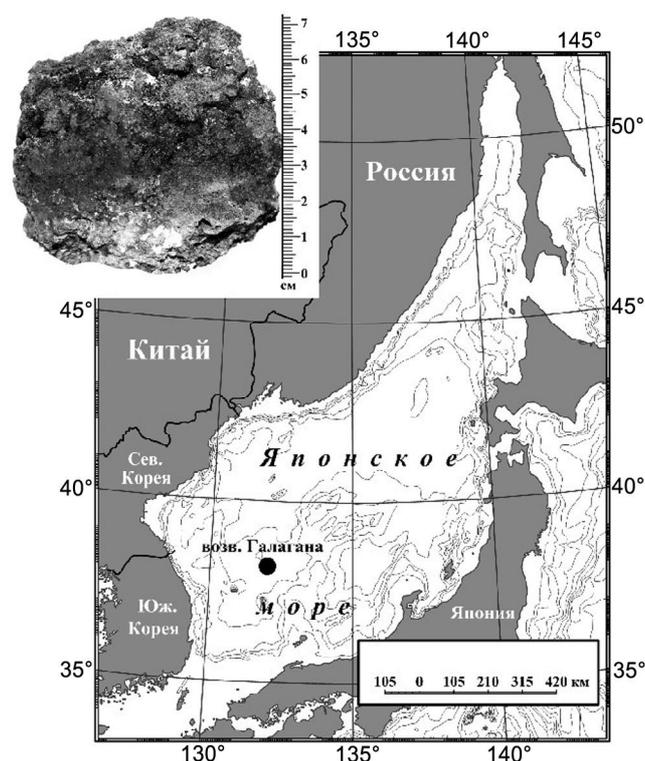


Рис. 1. Карта-схема местонахождения хр. Галагана.

На врезке – образец железо-марганцевой корки хр. Галагана.

#### ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ РУДНЫХ КОРКОВ

Для детального исследования был взят образец железо-марганцевой корки общей мощностью 8 см (рис. 1). Корка имеет 2 слоя: нижний, охристый, мощностью до 1.5 см, и верхний – черный с бурыми пятнами. Граница между слоями нечеткая: ожелезненный слой постепенно переходит в марганцевый. Поверхность корки бугорчатая. Корка пористая с пятнисто-кавернозной текстурой. Для выявления изменений в химическом составе и в содержании микроэлементов были проанализированы верхняя, центральная и нижняя части рудной корки (табл. 1). По содержанию главных рудных компонентов в верхней и центральной части образца существенных отличий не выявлено. Но между верхним и нижним слоями корки существуют значительные различия: содержание Mn меняется от 17.63 % до 1.39 %, Fe – от 5.70 до 12.30 %, отношение Mn/Fe – от 3.1 до 0.1, соответственно.

Содержание микроэлементов в изученных корках очень низкое и составляет десятые и сотые доли процента. Это значительно ниже, чем в океанских рудных корках, где содержания микроэлементов могут достигать первых процентов [6]. При сопоставле-

**Таблица 1. Химический состав (в %) железо-марганцевой корки со склона хр. Галагана (ст. 1225).**

Элемент	Верхняя часть	Средняя часть	Нижняя часть
Fe	5.70	5.72	12.30
Mn	17.63	16.40	1.39
Ti	0.72	0.89	0.71
Ca	1.81	2.47	1.41
Ba	0.042	0.037	0.008
Sr	0.063	0.066	0.033
Ni	0.118	0.061	0.009
Co	0.019	0.017	0.005
Cu	0.150	0.016	0.065
Pb	0.012	0.004	0.003
Zn	0.060	0.040	0.022
Mo	0.051	0.020	0.001

нии данных химического анализа нижней, центральной и верхней частей корки отмечается увеличение содержания большинства элементов при увеличении количества Mn, за исключением Ca, Ti, Sr, максимальная концентрация которых наблюдается в центральной части образца. Необычно ведет себя Cu: сначала ее содержание уменьшается одновременно с уменьшением Fe, а затем возрастает в верхней части образца.

При нанесении данных на классическую треугольную диаграмму Fe–Mn–(Ni+Co+Cu)·10, разделяющую железо-марганцевые образования на гидротермальные и гидротермальные, выявляется, что они размещаются в основании диаграммы, что, согласно Бо-

натти, характеризует существенно гидротермальный источник вещества, участвовавшего в образовании железо-марганцевых корок хр. Галагана [2]. На основании данных химического состава и пространственной приуроченности рудных отложений к вершинам вулканов был сделан вывод о том, что основной источник рудного вещества в корках – поствулканические газо-гидротермальные флюиды, т. е. образование железо-марганцевых корок связано с гидротермально-осадочным процессом. О переносе марганца поствулканическими гидротермальными флюидами свидетельствует отложение его в порах базальтов, слагающих подводные возвышенности Японского моря [4].

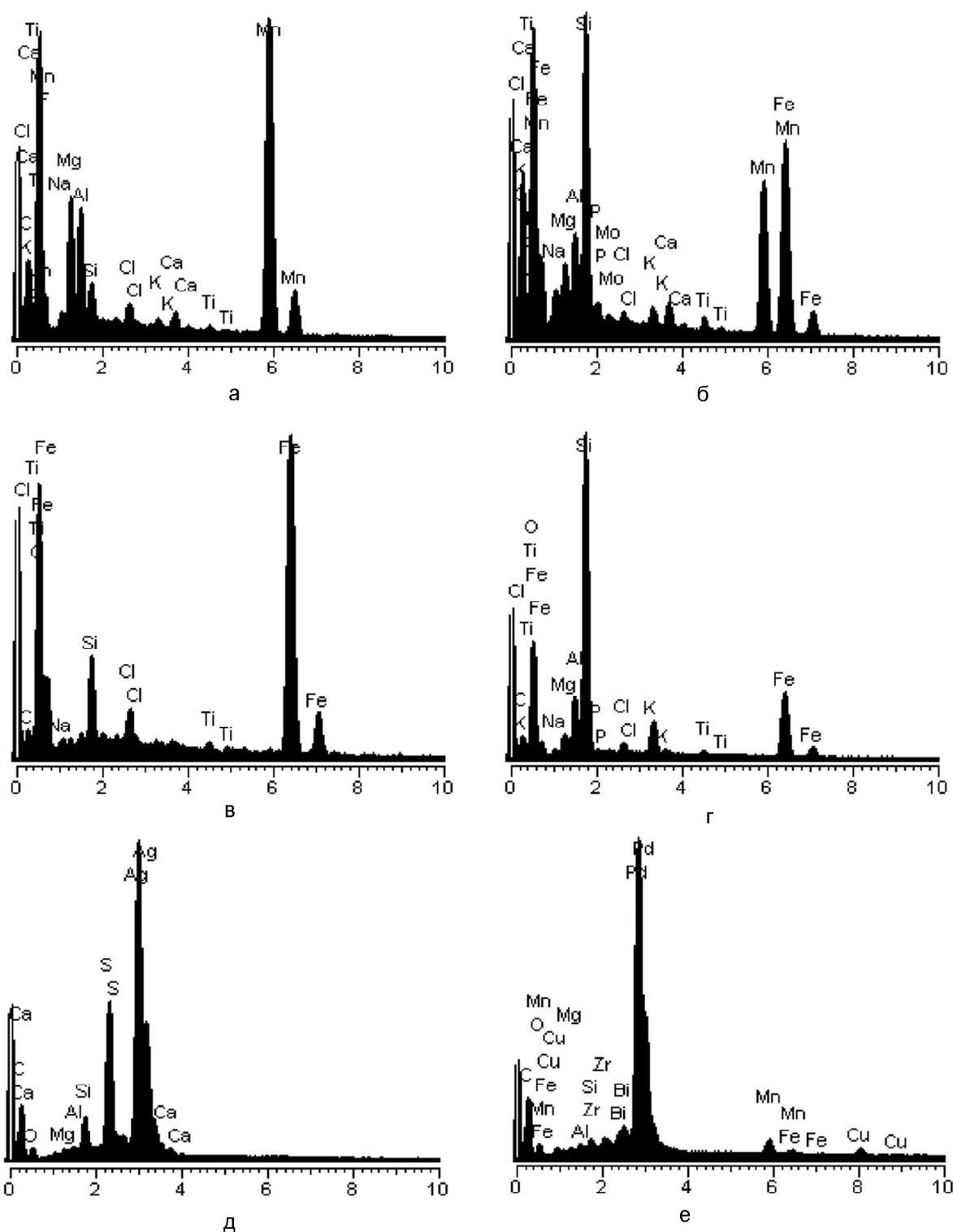
#### ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ БЛАГОРОДНЫХ И ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ В ЖЕЛЕЗО-МАРГАНЦЕВЫХ КОРКАХ

Микронзондовое изучение аншлифов показало, что корка имеет неоднородный химический состав. В верхней части обнаружены участки преимущественно марганцевого, марганцево-кремнистого и марганцево-железисто-кремнистого составов (табл. 2; рис. 2а, 2б). Марганец встречается в виде гидроксидов и, вероятно, в виде карбоната (из-за напыления аншлифа углеродом вычислить формулу минерала невозможно, но в этих точках содержание углерода значительно превышает фоновое). На некоторых участках отмечается присутствие в матрице фтора и, в незначительных количествах, никеля и молибдена. В нижней бурой части корки среди породообразующих минералов встречаются участки преимущественно

**Таблица 2. Химический состав (мас. %) матрицы железо-марганцевой корки хр. Галагана.**

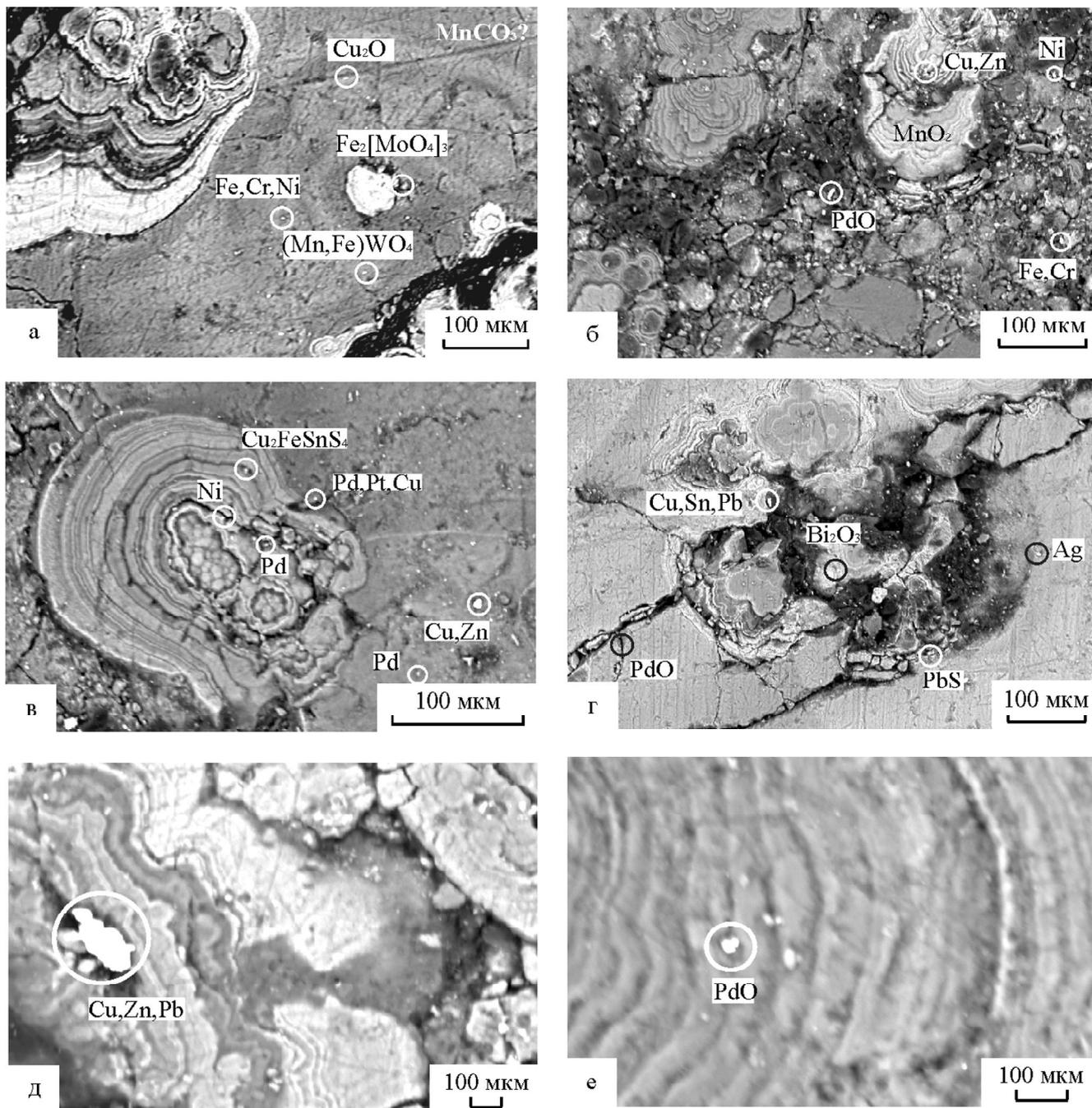
Участки	Mn	Fe	Si	O	Al	Mg	Na	K	Ca	Ti	Cl	P	S	F	Ni	Mo	сумма
верхняя часть																	
1	36.46		1.14	24.68	3.06	4.22	1.21	0.60	0.87	0.19	0.41						72.83
2	33.74		3.33	31.31	3.86	5.22	1.40	0.89	0.88		0.91				1.68		83.23
3	13.25	19.52	8.47	27.22	2.71	2.36	2.21	0.58	0.96	0.58	0.30	0.53				0.59	79.28
4	37.37	1.58	4.05	35.47	6.86	6.30	0.95	0.18	0.86	0.45	0.29			6.01			100.36
5	36.55	0.82	0.88	30.91	3.94	5.54	1.26	0.31	0.60	0.41	0.59						81.81
нижняя часть																	
6	0.29	48.82	4.40	26.25	0.77	0.52	0.95	0.25	0.34		1.62	0.23	2.43				86.87
7		68.00	0.40	26.69	0.42												95.52
8		52.86	3.84	33.74			1.21			0.56	1.68						93.90
9		52.37	2.70	28.78	0.27		0.58	0.18	0.45	0.27	1.43		0.70		0.40		88.15
10		51.29	4.24	31.19	0.97	0.50	1.10		0.45		1.77		0.52				92.04
11		43.52	6.97	31.49	0.46	0.39	1.48	0.25	0.75		2.26	0.53	0.73				88.85
12	0.29	52.26	2.13	20.04	0.23	0.46	0.76		0.38		1.02		14.78				92.36
13		18.10	20.96	35.49	3.74	1.57	0.55	3.17		0.54	0.87	0.25					85.24

*Примечание.* Так как основная масса рудных корок рыхлая, то при микронзондовом анализе сумма элементов часто получается менее 100 %.



**Рис. 2.** Энергодисперсионные спектры матрицы верхней марганцевой (а, б) и нижней железистой (в, г) частей рудной корки хр. Галагана и благородных металлов.

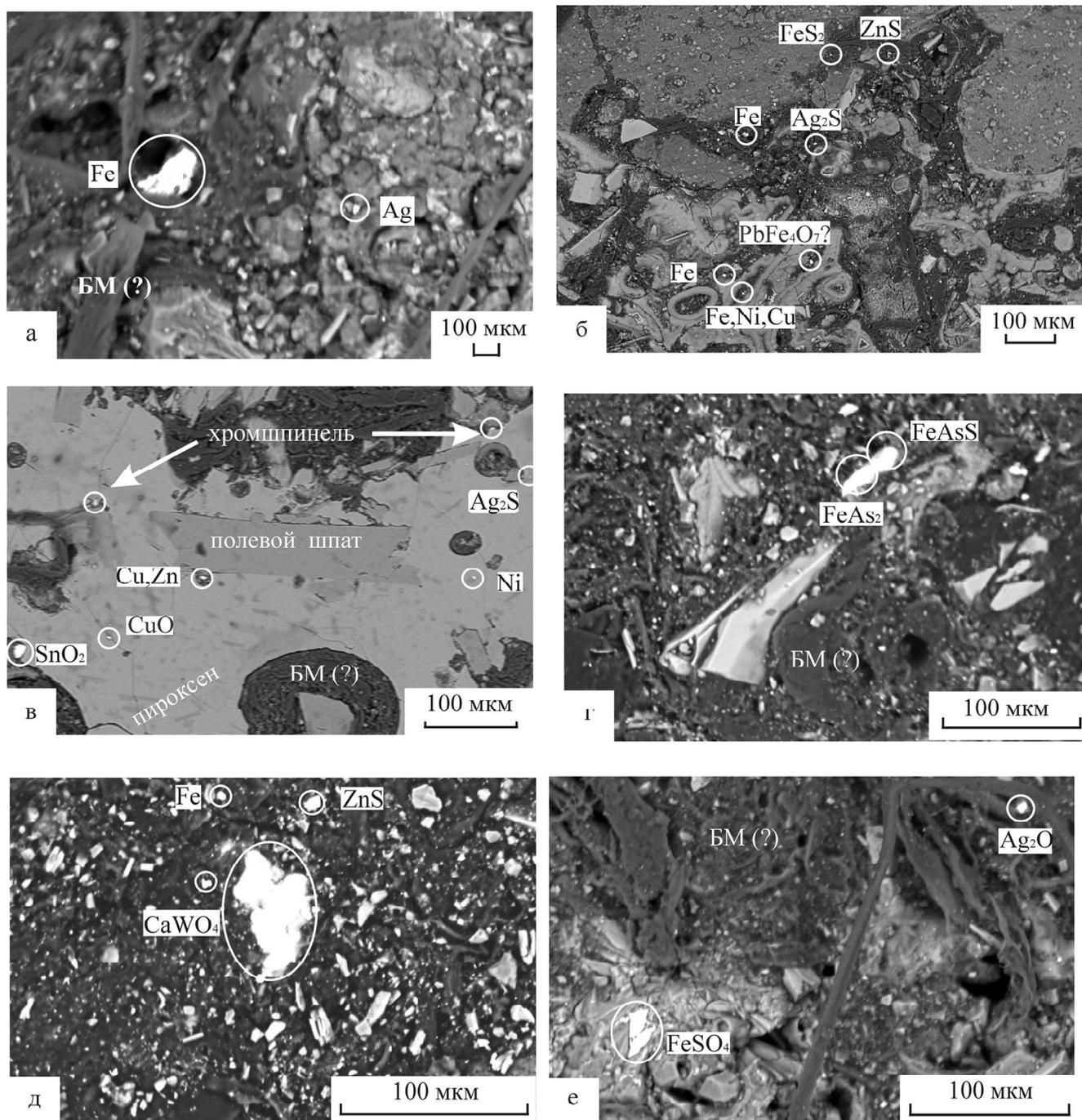
а-г – матрицы: марганцевая (а), железо-марганцево-кремнистая (б), железистая (в), железо-кремнистая (г); д – сульфат серебра, е – палладий.



**Рис. 3.** Формы выделения цветных и благородных металлов в верхней марганцевой части рудной корки хр. Галагана.

железо-кремнистого состава, реже – образованные сульфатами или гидроксидами железа, часто с примесью серы (табл. 2; рис. 2в, г). Причем, как в верхней, так и в нижней частях корки в матрице содержится значительное количество магнезия и алюминия и практически повсеместно присутствует хлор. А в нижней бурой части корки обнаружены кристаллы хлоридов натрия и калия. Уча-

стки с разным химическим составом выделяются в виде полос или пятен различной формы (рис. 3, 4б). Границы между ними довольно четкие. В нижней части корки обнаружено значительное количество участков с волокнистым органическим веществом, напоминающим бактериальные маты (рис. 4в, г, е). В верхней части таких участков значительно меньше.



**Рис. 4.** Формы выделения цветных и благородных металлов в нижней ожелезненной части рудной корки хр. Галагана. БМ – бактериальные маты.

Во всех образцах выявлены многочисленные включения зерен цветных (Cu, Zn, Pb, Sn, Ni, W, Mo, Bi, As, Sb) и благородных (Ag, Pd, Pt) металлов в виде самородных элементов, сульфидов, сульфатов, оксидов или интерметаллических соединений. Размеры зерен в основном составляют первые микроны

(рис. 3, 4). Наиболее часто встречаются зерна цветных металлов, серебра и палладия.

Повсеместно в марганцевой матрице отмечаются интерметаллические соединения, преимущественно меди и цинка. Содержание металлов в них варьирует в очень широких пределах: от 70.85 до 30.91 %

Cu и от 35.41 до 7.51 % Zn. Также встречаются соединения Cu-Sn, Cu-Zn-Ni, Cu-Zn-Pb, Cu-Zn-Sn, Cu-Zn-Sn-Pb, Cu-Zn-Pb-As (табл. 3; рис. 3б-д, 5а, 5б). Иногда в них присутствует примесь мышьяка и сурьмы. Часть этих соединений, в основном содержащих большое количество свинца и олова, в разной степени окислена (табл. 4). Реже присутствуют интерметаллические соединения Ni-Fe, Ni-Cr, Fe-Cr-Ni и Fe-Cr (табл. 3; рис. 3а, б, 5в). Кроме того, медь, никель, железо и титан встречаются в самородном виде (табл. 3; рис. 5д). Выявлены также оксиды меди (куприт?  $Cu_2O$ ) и висмута (бисмит?  $Bi_2O_3$ ) (табл. 4; рис. 3а, г).

Зерна сульфидов и сульфатов цветных металлов в верхней части корки довольно редки, хотя некоторые интерметаллы содержат незначительное количество серы. Судя по данным химического состава, обнаружены единичные зерна медьсодержащего пирита, станнина ( $Cu_2FeSnS_4$ ) и англезита ( $PbSO_4$ ) (табл. 5; рис. 3в, 5е).

В рудной корке присутствует также незначительное количество зерен минералов вольфрама и молибдена (табл. 6; рис. 3а, 5ж, з), но если вольфрамит встречается по всему разрезу корки, а в нижней части к нему добавляется шеелит, то молибдаты Fe и Mn выявлены только в верхней части, а в нижней Mo присутствует лишь иногда как незначительная (менее 1 %) примесь в железо-кремнистой матрице.

В нижней ожелезненной части корки количество зерен самородных металлов и интерметаллических соединений незначительно. Это самородная и цинкистая медь, самородный никель и соединения Fe-Cr-Ni, Fe-Ni-Cu и Fe-W-Cr (табл. 3; рис. 4б, в). Встречаются оксиды меди, свинца и олова (табл. 4). Также обнаружены единичные зерна шеелита (табл. 6; рис. 4д). Зерна сульфидов и сульфатов цветных металлов присутствуют в значительных количествах. Судя по химическому составу, они представлены халькопиритом, арсенопиритом, пиритом, англезитом, станнином, сульфатами цинка и железа (табл. 5). Выявлено зерно, один край которого, по данным электронно-микроскопического анализа, образовано арсенопиритом ( $FeAsS$ ), а другой – леллингитом ( $FeAs_2$ ) (табл. 5, зерно 11; рис. 4г).

Из благородных металлов в рудных корках хребта Галагана обнаружены зерна серебра, палладия и палладистой платины (табл. 7; рис. 2д-е, 3б-г, 3е, 4а-в, е). Наиболее широко распространено серебро. Оно встречается по всему разрезу преимущественно в самородном и оксидном виде, но в нижней части корки присутствуют зерна сульфата серебра. Вторым по распространенности является палладий. Он встречается в виде оксидов (палладит?  $PdO$ ), час-

то с примесью платины и меди, иногда никеля, висмута и циркония. Обнаружены единичные зерна палладистой платины, также частично окисленные. В отличие от серебра, платиноиды распространены только в верхней черной части корки.

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Обнаруженные в железо-марганцевой корке многочисленные включения цветных и благородных металлов в виде самородных элементов, интерметаллических соединений, сульфидов, сульфатов, молибдатов и вольфрамов требуют решения вопроса об их генезисе.

Существует несколько гипотез об источниках аксессуарных металлов в железо-марганцевых корках и конкрециях. Одни исследователи считают, что эти металлы извлекаются гидроксидами марганца и железа из морской воды, другие – что источниками являются постмагматические или гидротермальные растворы [5, 6]. В настоящее время каждая из этих гипотез остается дискуссионной.

На основании данных, полученных при изучении аншлифов рудной корки с помощью сканирующего микроскопа с микросондовой приставкой, мы попытаемся решить этот вопрос для конкретного района развития железо-марганцевых образований – хребта Галагана в Японском море.

Почти все выявленные аксессуарные металлы встречаются как в верхней марганцевой так и в нижней ожелезненной частях корки. В верхней части цветные металлы в основном находятся в самородном виде или в виде интерметаллических соединений, зачастую в той или иной степени окисленных; в нижней части – преимущественно в сульфатной или сульфидной форме. В верхней части таких зерен существенно меньше, хотя незначительное количество серы входит в состав некоторых минеральных зерен цветных металлов. Так же ведет себя и мышьяк. В нижней части корки он образует собственные минералы (арсенопирит), а в верхней присутствует лишь в виде примесей. Молибден, наоборот, в верхней части встречается в виде молибдата Fe и Mn, а в нижней – как примесь в железо-кремнистой матрице. Обращает на себя внимание полное отсутствие минералов кобальта. Лишь иногда отмечается незначительная (менее 1 %) примесь этого элемента в минеральных зернах.

В верхней части корки зерна аксессуарных металлов встречаются в матрицах разного состава, но чаще приурочены к трещинам, границам участков разного состава, обнаруживаются между слоями в почковидных выделениях гидроксидов марганца

Таблица 3. Химический состав (мас. %) зерен самородных цветных металлов и их соединений в железо-марганцевой корке хр. Галагана.

Зерна	Cu	Zn	Pb	Ni	Sn	As	Sb	Cr	Ti	Zr	V	W	Fe	Mn	Si	O	S	Al	Ca	Mg	P	Cl	Сумма	
1	83.58												0.67	3.54	0.77	3.50		0.43						92.49
2	70.85	14.65	2.58			0.92	0.92						1.04	4.53	0.43	2.17		0.44	0.24					98.76
3	66.91	7.51	2.54	0.41	8.17	0.07							0.61	6.22	0.29	5.42		0.71		1.25				100.13
4	56.58	29.34											0.39	5.74	0.35	3.44				0.72				96.56
5	52.42	28.96	6.84			0.80							2.03	2.24										93.28
6	50.39	29.00		0.63									1.09	6.04	0.59	2.15		0.48	0.32					90.68
7	47.17				5.38								0.63	9.6	0.72	5.84	0.82	0.55	0.45	1.20				72.36
8	39.97	22.97	11.22										1.11	1.94	0.81	3.9		0.76		0.51				83.19
9	39.26	22.36	7.34											0.67				2.18						71.81
10	34.82	21.48		6.31									1.46	3.12	1.32	5.08	0.23	0.77	0.34	0.67				75.59
11	30.91	18.38	2.37			1.86							2.53	1.78	0.55	1.72								60.10
12				83.61									11.26	4.14		1.65								100.66
13				82.53									7.48	4.30	0.41	2.03		0.32						97.07
14				49.09				12.82	0.33				0.88	11.49	2.97	11.42	0.50	1.66	0.25	2.25				93.67
15				7.69				15.58					63.87	3.32	0.46	2.21		0.43						93.57
16				1.69				14.62					66.86	0.79	0.59									84.55
17				4.62									78.32	2.69	0.49				0.23					86.35
18								68.1	1.17	1.91			1.10											72.29
19	60.12	35.41											1.13		0.59	1.06		0.41	0.36					99.09
20	58.90												1.76	1.02	0.57	1.10		0.55		0.16				64.05
21				58.41				0.53					2.93		9.01	7.45		3.64	2.11	1.38	4.50			90.67
22	5.75			26.19									43.84		1.55	5.48	1.28	0.52	0.33			0.26		85.19
23				7.55				12.52	0.26				49.87	1.13	1.55	4.45		0.58	0.45					78.37
24								3.15	0.30		0.72	7.33	71.19		1.8	4.63		1.44						90.55
25								0.42					74.12	0.48	4.25	0.55								79.82

Примечание. Из-за очень малых размеров зерен при микронзондовом анализе частично захватывается окружающая матрица.

Таблица 4. Химический состав (мас. %) оксидов цветных металлов в железо-марганцевой корке хребта Галагана.

зерна	Cu	Zn	Pb	Ni	Sn	Bi	As	Ti	Fe	Mn	Si	O	S	Al	Na	K	Ca	Mg	Cl	сумма	
1	78.56								1.44	2.06	0.33	10.51	0.84							93.74	
2	55.53	20.05							1.15	7.44	1.71	9.27		1.35		0.17	0.21	1.70	0.42	99.00	
3	0.72	57.45							1.46	1.06	1.90	13.8		5.44						81.84	
4	34.67	17.11		7.09					1.38	2.19	0.99	4.36		0.56			1.37		0.36	70.09	
5	59.74	5.80			8.37				0.47	8.24	0.50	8.68		1.11				1.93		94.85	
6	59.10				17.08				0.53	6.13	0.26	9.82						0.63		93.55	
7	54.64	9.72	7.81		12.25				0.97	4.96	0.61	9.95	1.27					0.49		102.66	
8	49.94	6.15	2.65		15.82		0.22		0.78	3.54	0.62	5.91		1.19				0.70	0.22	87.75	
9	31.18	5.63			30.21		0.78		0.68	5.57	1.46	22.93		0.36				0.66	0.34	99.81	
10	25.85	12.58	13.63				1.54		2.86	1.20	10.89	24.59		5.27		1.74				100.14	
11						68.33		0.29	0.81	16.28	0.58	24.74		1.15	0.56		0.50	1.52		114.77	
									нижняя часть												
12	50.32								1.04		1.42	32.39		0.67						86.17	
13		41.87							2.59		3.99	19.13		1.99	0.57	0.52	0.37	0.55	0.88	72.46	
14		17.95							18.23	0.8	9.75	31.59		2.90	1.97	0.27	0.33	0.69	0.67	85.15	
15					71.29				0.96		0.93	29.61		0.63						0.21	103.63
16					65.49				0.93		1.08	33.16		0.58							101.24

Таблица 5. Химический состав (мас. %) сульфидов и сульфатов цветных металлов в железо-марганцевой корке хребта Галагана.

зерна	Cu	Zn	Pb	Sn	As	Ti	Fe	S	Mn	Si	O	Al	Na	K	Ca	Mg	Cl	сумма		
1	4.08						36.74	43.40	0.58	0.17	3.34									88.33
2	24.25	2.31		25.37			10.97	28.64	3.45	0.59	6.84	0.44						0.35		103.23
3			50.75					7.96			14.23									72.94
4							41.39	48.42	0.52											90.34
								нижняя часть												
5	29.93						28.00	31.77		0.28		0.26								90.25
6		37.66					9.36	21.26		1.56	5.68	1.16			0.24	1.44				78.65
7			70.45				1.86	12.49		1.10	10.78	0.73	0.62						0.83	98.85
8							55.30	34.82		0.27	6.40	0.26								97.04
9	54.71			17.79			1.25	3.39		2.15	11.81	2.90				0.70				94.72
10					41.64		33.61	17.99		0.27										93.51
11a					37.97	0.22	28.63	16.31		0.83	6.91									90.88
11b					46.53		25.06	0.80		0.70	3.37									76.45

Примечание. 11a и 11b – разные части одного и того же зерна (рис. 4г).

Таблица 6. Химический состав (мас. %) молибдатов и вольфрамов металлов в железо-марганцевой корке хребта Галагана.

зерна	Mo	W	Ni	Co	Ti	Fe	Mn	Si	O	Al	Na	K	Ca	Mg	Cl	сумма
верхняя часть																
1	45.95					22.57	5.88	2.64	21.32	1.33	0.54	0.31	0.38	0.70		102.05
2	31.83					16.72	7.88	0.40	28.27	0.80	0.45	0.26	1.14	1.03		88.77
3		66.51			0.54	1.11	10.92		15.56	1.21	0.58	0.29	0.42	1.28	0.40	98.82
4		48.63	1.29	0.97		2.83	12.11		10.85	0.79				1.31		78.77
нижняя часть																
5		59.24				1.36			26.21				13.48			100.29
6		51.95			0.38	5.22		0.55	19.40		0.76	0.58	0.53		0.67	80.04

Таблица 7. Химический состав (мас. %) благородных металлов в железо-марганцевой корке хребта Галагана.

зерна	Ag	Pd	Pt	Cu	Bi	Zr	Ti	S	Fe	Mn	Si	O	Na	Mg	Al	K	Ca	сумма
верхняя часть																		
1	79.78								0.82	0.88	1.17	6.58		0.38	0.70			90.30
2	66.88							0.42	0.46		4.15	17.04	0.48		3.07		1.64	94.14
3		13.01	58.05						1.84	3.81	1.48	9.77		0.54	0.96	0.31		90.28
4		50.56		2.83		1.52			0.76	10.91	0.85	23.64		1.04	0.84		0.67	93.63
5		48.38	2.28	2.39					0.64	10.85	0.89	14.70		1.29	1.40		0.74	83.56
6		24.09		1.25	0.39	1.28	0.46		0.95	20.75	1.35	34.02	0.65	3.07	2.59		0.79	91.63
7		65.08		3.44	1.66	1.67			0.85	3.42	0.58	11.22		0.37	0.28			88.58
нижняя часть																		
8	82.51								0.48			2.84			0.23			86.06
9	66.12							10.02	1.05		1.07	12.83		0.33	0.90			92.31
10	61.64							9.88			1.98	9.17		0.31	0.25		0.31	83.54

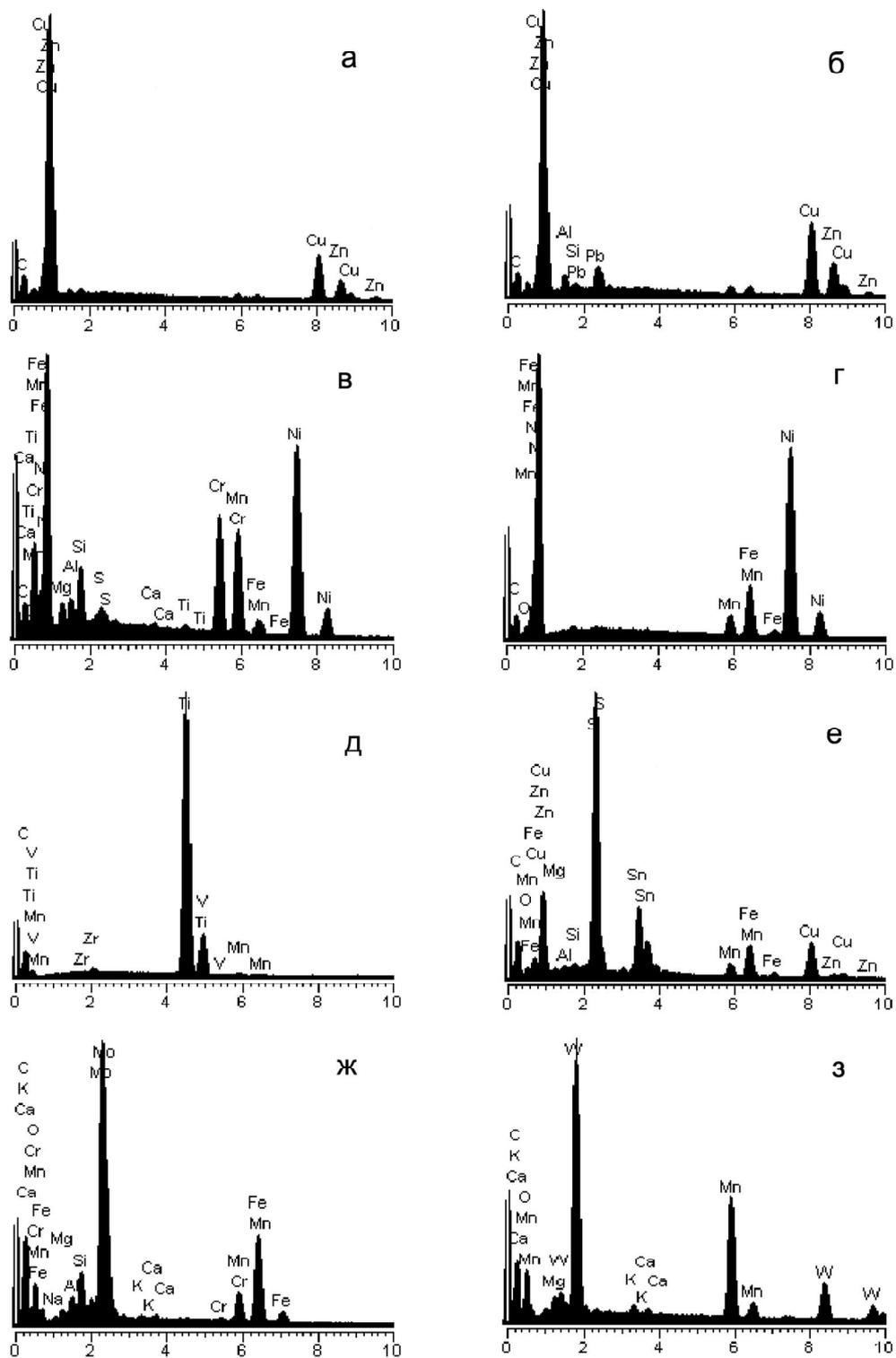


Рис. 5. Энергодисперсионные спектры цветных металлов.

а-г – интерметаллические соединения: цинкостая медь (а), Cu-Zn-Pb (б), Ni-Cr (в), Ni-Fe (г); д – самородный титан; е – сульфид (станнин ?  $Cu_2FeSnS_4$ ); ж – молибдат железа и марганца; з – вольфрамат марганца.

(рис. 3) и в небольших количествах в виде включений в породообразующих минералах.

В нижней ожелезненной части корки мелкие зерна цветных металлов встречаются как в железо-кремнистой матрице, так и в виде включений в крупных зернах породообразующих минералов, в частности клинопироксенов (рис. 4в).

Образование различных по составу самородных металлов и интерметаллоидов возможно лишь в резко восстановительной среде. Формирование подобных комплексов самородных металлов и интерметаллических соединений наблюдается в настоящее время в продуктах эксгаляций Большого трещинного Толбачинского извержения. Согласно С.Ф. Главатских [9], перенос и концентрация рудных элементов происходит в особых восстановительных условиях, которые создавались при фракционировании эндогенного флюида, отделившегося от базальтового расплава. Накопление продуктов эксгаляций происходит в участках интенсивной газовой фильтрации и является ее минеральным отражением. К такому же выводу пришли исследователи, изучавшие современные высокотемпературные гидротермально-магматические системы Курило-Камчатской островной дуги. Они считают, что эти минералы образуются за счет привнесения в метасоматиты “сухого” восстановленного флюида, имеющего температуру не менее 500–600°C. Этот гидротермальный флюид обладает высокой газонасыщенностью и привносит во вмещающие породы в микроколичествах Fe, Mg, Mn, Ti, Cr, Cu, Pb, Au, Ag, Al, Si, K, Na, Ca и др. [14].

Самородные металлы и интерметаллические соединения были обнаружены в осадках района Восточно-Тихоокеанского поднятия, а также в железо-марганцевых корках гайотов центральной части Тихого океана. Одни авторы связывают образование самородных металлов с гидротермальными процессами, другие – с подводным размывом подстилающих базальтов [11, 16].

По мнению М.П. Давыдова [11], образование различных по составу самородных металлов и интерметаллоидов лучше всего объясняется с позиций гипотезы существования трансмагматических мантийных металлоносных флюидов, в основном состоящих из  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  [13]. Под воздействием этих флюидов, поднимающихся к поверхности Земли по зонам повышенной проницаемости, происходит металлизация как базальтовых тел (расплавов?), так и постмагматических эманаций. По мнению исследователей, субаквальные гидротермальные системы в различные периоды своего развития должны содержать различные по составу частицы. Чем выше доля

трансмагматических флюидов в составе гидротермальных растворов, тем больше в последних соединений Al, Zn, Fe, а чем ниже доля, тем больше в составе гидротерм таких металлов, как Cd, Cu, цинкистая медь [11].

С другой стороны, согласно В.Б. Курносову [12], при высокотемпературном воздействии на породы морского дна океаническая вода трансформируется в кислый восстановительный натриево-кальциево-хлоридный гидротермальный раствор, который выносит из базальтов Si, Ca, Fe, Mn, Na, Mg, Cu, Zn, Ni. Многие из этих химических компонентов осаждаются на геохимических барьерах. Раствор содержит значительное количество сероводорода и существенно обогащен водородом и метаном.

Таким образом, учитывая данные проведенных исследований, можно говорить о том, что образование железо-марганцевых корок произошло в результате поствулканический гидротермальной деятельности. Этим легко объясняется неоднородный состав рудной корки и высокое содержание в матрице кремния, алюминия и магния (табл. 2).

Присутствие самородных металлов и интерметаллических соединений в верхней марганцевой и нижней ожелезненной частях корки, а также в измененных базальтах подводных возвышенностей Японского моря [4] указывает на один и тот же источник этих металлов. Выделение металлов в таком виде требует наличия сухих, резко восстановительных условий, которые могут создаваться при фракционировании эндогенного металлоносного газового флюида, отделившегося от базальтового расплава [9, 11, 13, 14]. Образование различных по составу самородных металлов и интерметаллоидов в потоке этих флюидов, вероятно, происходит как при нарушении равновесия газовой смеси с возрастанием парциального давления кислорода по мере его продвижения к поверхности дна, так и при поступлении в гидротермальную систему новых порций магматических флюидов в периоды тектонической активизации [11]. Образовавшиеся соединения откладываются в базальтах по путям продвижения этого флюида или накапливаются в гидротермальных отложениях, в том числе в железо-марганцевых корках, на участках интенсивной газовой фильтрации. Согласно исследователям, изучавшим современные высокотемпературные гидротермально-магматические системы Курило-Камчатской островной дуги, самородные металлы и интерметаллические соединения являются индикаторами относительного возраста этих систем: большая часть этого рудного материала образуется на этапе прогрессивного развития, трансформируясь в

сульфидные и оксидные формы в результате эволюции систем [9, 14].

Приуроченность палладия и палладистой платины только к верхней части корки, а также находки соединений этих металлов в рудных корках лишь некоторых подводных вулканов Японского моря не позволяют однозначно говорить об источнике платиноидов. Этот вопрос требует дальнейшего изучения.

### ВЫВОДЫ

1. Рудные корки хребта Галагана имеют неоднородный химический состав. В верхней части обнаружены участки преимущественно марганцевого, марганцево-кремнистого и марганцево-железисто-кремнистого составов, а в нижней – железисто-кремнистого состава. Причем как в верхней, так и в нижней частях корки в матрице содержится значительное количество магния и алюминия.

2. В железо-марганцевых корках хребта Галагана содержатся многочисленные микровключения зерен цветных (Cu, Zn, Pb, Sn, Ni, W, Mo, Bi, As, Sb) и благородных (Ag, Pd, Pt) металлов в виде самородных элементов, сульфидов, сульфатов, оксидов, молибдатов, вольфраматов или интерметаллических соединений.

3. Почти все акцессорные металлы встречаются как в верхней марганцевой, так и в нижней ожелезненной частях корки. Исключение составляют платиноиды и молибдаты, обнаруженные лишь в верхнем марганцевом слое. В верхней части цветные металлы присутствуют преимущественно в виде интерметаллических соединений или в самородном виде, а в нижней – в сульфатной или сульфидной форме.

4. Источниками акцессорных металлов являются, вероятнее всего, постмагматические высокотемпературные газо-гидротермальные флюиды.

5. Содержание значительных количеств самородных металлов, сульфидов и интерметаллических соединений цветных металлов в рудной корке хребта Галагана позволяет выделить этот район как перспективный для поиска подводных полиметаллических залежей.

Работа выполнена при поддержке ФЦП «Мировой океан» и грантов ДВО РАН (№ 09-II-УО-07-001 и № 09-III-A-07-312).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Астахова Н.В. Благородные, редкоземельные и цветные металлы в железомарганцевых корках Японского моря // Докл. РАН. 2008. Т. 422, № 4. С. 522–527.
2. Астахова Н.В., Введенская И.А. Химический состав и генезис железомарганцевых образований подводных вулканов и возвышенностей Японского моря // Вулканология и сейсмология. 2003. № 6. С. 36–43.
3. Астахова Н.В., Введенская И.А., Карабцов А.А., Молчанова Г.Б. Формы нахождения благородных и цветных металлов в железомарганцевых образованиях центральной части Охотского моря // Докл. РАН. 2008. Т. 421, № 2. С. 214–218.
4. Астахова Н.В., Колесник О.Н., Съедин В.Т. Цветные, благородные и редкоземельные металлы в железомарганцевых корках и базальтах возвышенности Беляевского (Японское море) // Вестн. КРАУНЦ. Сер. Науки о земле. 2010. № 2. С. 231–245.
5. Базилевская Е.С. Исследование железомарганцевых руд океана. М.: Наука, 2007. 200 с.
6. Батури Г.Н. Руды Океана. М.: Наука, 1993. 304 с.
7. Берсенев И.И., Берсенев Ю.И., Ващенко Н.Г. и др. Некоторые вопросы геологического строения дна Японского моря (по материалам 24-го рейса НИС “Первенец”) // Геологические исследования в окраинных морях северо-западной части Тихого океана. Владивосток, 1977. С. 13–24.
8. Геология и основные типы горных пород дна Японского моря. Владивосток: Дальнаука, 2006. 92 с.
9. Главатских С.Ф. Металлообразование в продуктах эксгаляций Большого трещинного Толбачинского извержения (Камчатка) // Вулканология и сейсмология. 1995. № 4–5. С. 193–214.
10. Гнибиденко Г.С. Тектоника дна окраинных морей Дальнего Востока. М.: Наука, 1979. 163 с.
11. Давыдов М.П., Судариков С.М., Колосов О.В. Самородные металлы и интерметаллические соединения в осадках и взвешах гидротермально-активных сегментов Восточно-Тихоокеанского поднятия // Литология и полез. ископаемые. 1998. № 1. С. 17–29.
12. Курносов В.Б. Гидротермальные изменения базальтов в Тихом океане и металлоносные отложения (по материалам глубоководного бурения). М.: Наука, 1986. 253 с.
13. Новгородова М.И. Самородные металлы в гидротермальных рудах. М.: Наука, 1983. 286 с.
14. Рычагов С.Н., Главатских С.Ф., Сандимирова Е.И., Белюсов В.И. Рудные минералы в структуре гидротермально-магматических систем: состав, распределение, условия формирования // Геотермальные и минеральные ресурсы областей современного вулканизма: Материалы междунар. полевого Курило-Камчатского семинара. Петропавловск-Камчатский, 2005. С. 363–379.
15. Скорнякова Н.С., Батури Г.Н., Гурвич Е.Г. и др. Железомарганцевые корки и конкреции Японского моря // Докл. АН СССР. 1987. Т. 293, № 2. С. 430–434.
16. Торохов М. П., Мельников М. Е. Акцессорные минералы в гидротермальных железомарганцевых корках Тихого Океана – россыпный механизм накопления // Докл. РАН. 2005. Т. 405, № 4. С. 511–513.

Рекомендована к печати Р.Г. Кулиничем