

УДК 550.42; 553.2

В.В. САТТАРОВА

Минералогия и химический состав марганцевого образования из пелагических осадков Северо-Западной Пацифики

Приводятся данные по минеральному и химическому составу марганцевого образования из пелагических осадков, отобранного на абиссальной равнине, примыкающей к Курило-Камчатскому желобу. С помощью микрозондового анализа в образце обнаружены включения мелких зерен плагиоклаза, кварца, титаномагнетита, барита, апатита, цветных металлов (Cu, Sn и др.) и вулканического стекла. Металлы находятся в виде самородных элементов или интерметаллических соединений. Присутствие самородных металлов и интерметаллических соединений в образце обусловлено, вероятно, их поставкой вместе с пирокластическим материалом, в частности вулканическим стеклом, являющимся продуктом деятельности островных вулканов.

Ключевые слова: марганцевое образование, минералогия, химический состав, интерметаллические соединения, Курило-Камчатский желоб, Тихий океан.

Mineralogy and chemical composition of manganese formation from pelagic sediments of the Northwestern Pacific. V.V. SATTAROVA (V.I. P'ichev Pacific Oceanological Institute, FEB RAS, Vladivostok).

This study presents data on the mineral and chemical composition of a manganese formation from the pelagic sediments sampled on the abyssal plain adjacent to the Kuril Kamchatka Trench. Using microprobe analysis, the inclusions of small grains of plagioclase, quartz, titanomagnetite, barite, apatite, nonferrous metals (Cu, Sn and others) and volcanic glass were detected. The metals are in the form of native elements and intermetallic compounds. The presence of the native metals and intermetallic compounds in the sample is likely related to the pyroclastic material, in particular, volcanic glass, which is a product of the insular volcanism activities.

Key words: manganese formation, mineralogy, chemical composition, intermetallic compounds, Kuril-Kamchatka Trench, Pacific Ocean.

Одной из наиболее распространенных форм проявления рудной минерализации на дне Мирового океана являются железомарганцевые образования (конкреции), тяготеющие к глубоководным (5000–6000 м) котловинам с минимальными скоростями осадконакопления [8, 14]. В окисленных пелагических осадках конкреции встречаются как на поверхности, так и в захороненном состоянии. Содержание железа и марганца в них в сумме может достигать 49 % на сухое вещество [15], но обычно меньше из-за примеси литогенного вещества. Глубоководные конкреции формируются в высоко окислительных условиях океанского дна. В целом они представляют собой гидрогенно-диагенетические образования. Классические конкреции обычно состоят из ядра и рудной оболочки

САТТАРОВА Валентина Владимировна – кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник (Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичёва ДВО РАН, Владивосток).
E-mail: sval_80@poi.dvo.ru

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ № 13-04-02144А, ДВО РАН № 15-П-1-046 и № 15-И-1-006.

концентрически-слоистого строения. Ядрами служат обломки разнообразных эффузивных и осадочных пород, органогенные остатки и т.п.

Материал для исследования был собран в ходе международной немецко-российской экспедиции на НИС «Sonne» в 2012 г. в рамках проекта «Исследование биоразнообразия глубоководного бентоса района Курило-Камчатского желоба». Марганцевое образование было обнаружено в колонке глубоководных осадков в интервале 1–2 см на станции А1 (43°58,190' N, 157°19,796' E, глубина 5412 м) (рис. 1). Изученный образец не типичен по своей структуре и составу для железомарганцевых конкреций, распространенных на абиссальных равнинах Тихого океана, и заслуживает детального исследования.

Методы

Минеральный и общий химический состав образца изучался в Центре коллективного пользования ДВГИ ДВО РАН. Определение содержания кремния проводилось гравиметрическим (весовым) методом [11]. Матричные элементы, за исключением кремния, определялись методом ИСП-АЭС на спектрометре iCAP 6500Duo (Thermo Electron Corporation, США) с добавлением раствора кадмия (концентрация 10^{-4} %), используемого в качестве внутреннего стандарта. Остальные элементы анализировались методом ИСП-МС на квадрупольном масс-спектрометре Agilent 7500 с (Agilent Technologies, США) с использованием в качестве внутреннего стандарта ^{115}In при конечной концентрации его в растворе 10^{-7} %. Контроль качества определения элементов осуществлялся при помощи государственных стандартных образцов океанических отложений (конкреций) ООПЕ601 и ООПЕ603.

Минеральный состав образца идентифицирован в ходе рентгеноструктурного анализа на дифрактометре MiniFlex II (RIGAKU, Япония). В работе использовалась рентгеновская трубка Cu мощностью 45 кВт.

Для локального определения химического состава образца была проведена электронно-микроскопическая съемка аншлифа на анализаторе JXA8100 (JEOL Ltd., Япония). При изготовлении аншлифа применялась пропитка из эпоксидной смолы, а для полировки поверхности – алмазная паста на органической основе, не содержащая примесей в количествах, достигающих предела обнаружения прибора (0,01 масс. %). Перед анализом на образец напылялся тонкий слой углерода. Анализ осуществлялся при следующих параметрах: ускоряющее напряжение 20 кВ, сила тока 10^{-8} А, угол отбора рентгеновского излучения 45° . В ходе анализа применялся невстроенный набор эталонов. Погрешность анализа не превышает 2 %.

Результаты и обсуждение

Данный образец представляет собой слаболифитифицированное образование таблитчатой формы размером $3,0 \times 2,5 \times 1,5$ см, серого цвета. Поверхность образца шероховатая с редкими кавернами, верхняя его часть покрыта ржаво-рыжим налетом, отмечают следы жизнедеятельности морских организмов (рис. 1а).

Минеральный состав. Результаты определения минерального состава марганцевого образования показывают, что образец состоит из главного типоморфного Mn-минерала бёрнессита с характерными рентгеновскими дифракционными пиками 7,2 и 3,6 Å (рис. 2).

Электронно-микроскопическое изучение аншлифа показало, что образование имеет алевритовую структуру, обусловленную цементацией гидроокислами марганца донного осадка (табл. 1, рис. 3а). В матрице отмечается также присутствие незначительного количества хлора, магния. Терригенные компоненты представлены главным образом кварцем, плагиоклазом и титаномагнетитом. Отмечается наличие большого количества включений

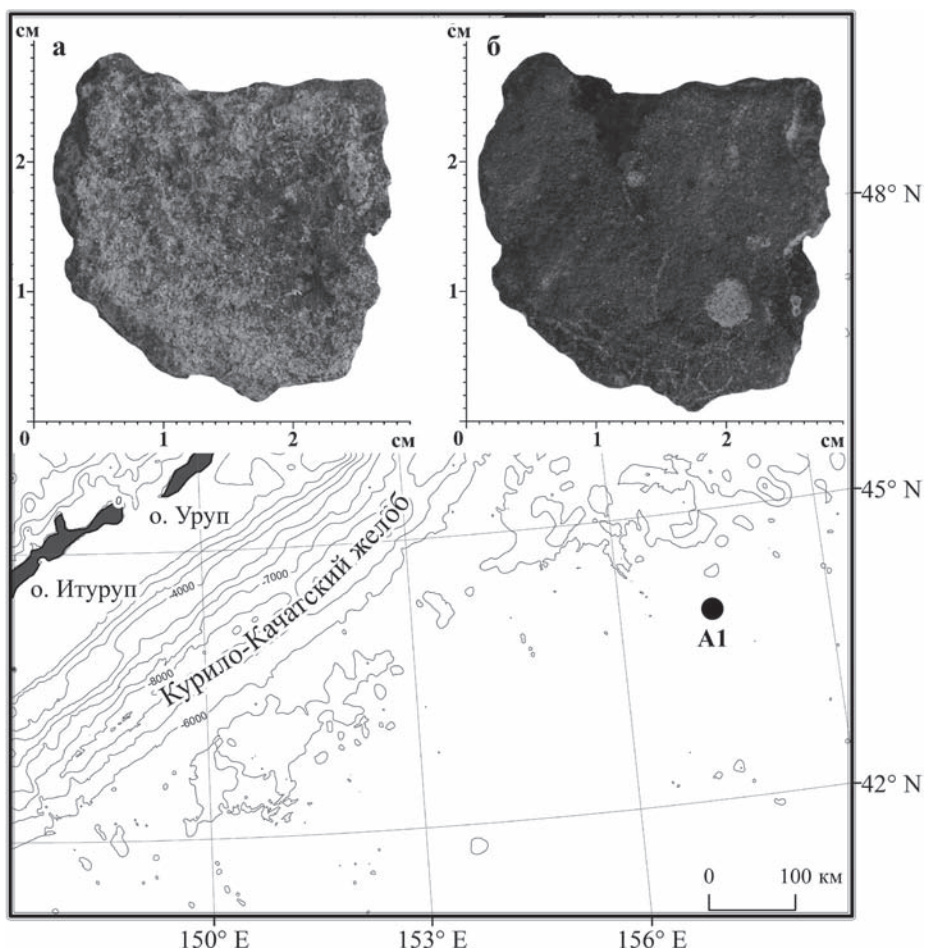


Рис. 1. Карта-схема местоположения станции А1, где обнаружено марганцевое образование. На врезке – образец марганцевого образования: а – верхняя, б – нижняя часть

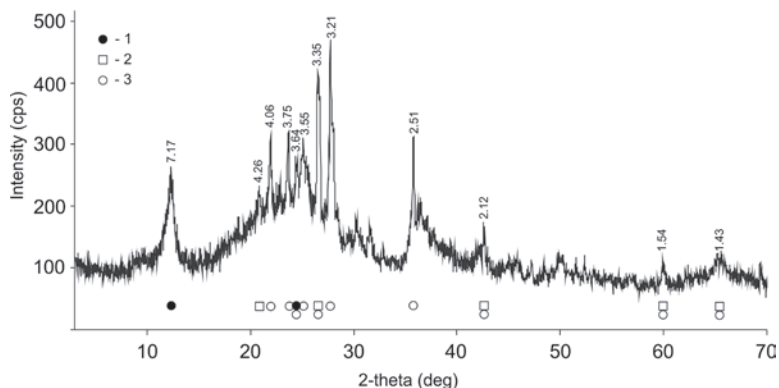


Рис. 2. Дифрактограмма образца марганцевого образования. 1–3 – наиболее интенсивные пики рентгеновского излучения, характерные для бернессита (1), кварца (2) и плагиоклазов (3)

зерен барита и единичных зерен апатита (табл. 2, рис. 3д, е). В образце обнаружены зерна цветных металлов. Самой распространенной является медь. Размеры зерен в основном составляют первые микроны. Выявлены самородное олово, самородная медь, иногда с примесью молибдена, цинка, сульфаты железа, вольфраматы Fe и Mn (табл. 2, рис. 3б–г). Также встречаются интерметаллические соединения Cu–Sn, Cu–Sn–Co–W. Хаотичное

Таблица 1

Химический состав матрицы марганцевого образования, масс. %

Зерно	Mn	Fe	Si	O	Ti	Cl	Na	Mg	Al	K	Ca	Сумма
1	48,77	-	0,80	32,94	-	0,14	4,82	1,66	0,25	1,43	1,33	92,13
2	44,60	0,45	0,80	27,85	-	-	3,54	1,29	0,20	0,97	1,28	80,98
3	0,27	-	45,65	48,25	-	-	-	-	-	-	-	94,17
4	0,25	0,63	24,66	41,16	-	-	3,61	-	14,77	-	8,38	93,45
5	0,41	1,22	35,28	47,20	0,17	0,29	1,72	-	6,48	1,33	1,24	95,34

Примечание. Матрица образца рыхлая, поэтому при микрозондовом анализе сумма элементов часто получается менее 100 масс. %. Прочерк – не обнаружено.

Таблица 2

Химический состав зерен в марганцевом образовании

Зерно	Cu	Sn	Co	W	Ba	S	P	Mo	Mn	Fe	Si	O	Ti	Cl	Na	Mg	Al	K	Ca	Сумма	Минерал	
1	80,41	-	-	-	-	-	-	0,49	1,76	0,74	5,85	8,93	-	-	-	-	1,48	0,15	0,32	100,1	Cu, SiO ₂	
2	58,89	-	-	-	-	-	-	0,24	1,49	0,62	9,69	25,98	-	-	-	-	2,55	0,18	0,37	102,6	Cu, SiO ₂	
3	77,50	0,65	-	-	-	-	-	-	1,90	0,86	7,67	11,70	-	-	-	-	1,93	-	0,36	97,6	Cu, SiO ₂	
4	51,66	0,23	-	-	-	-	-	-	1,46	0,65	11,57	31,00	-	-	-	-	3,03	-	0,38	97,4	Cu, SiO ₂ , MnO ₂	
5	70,21	21,41	-	-	-	-	-	-	1,94	0,51	0,70	2,81	-	-	-	-	-	-	0,95	86,9	MnWO ₄ (?), SiO ₂	
6	72,21	11,79	-	-	-	-	-	-	2,31	0,60	1,63	11,47	-	-	-	-	-	-	0,88	87,4	BaSO ₄ , плагиоклаз	
7	-	-	-	-	-	-	-	-	3,17	0,66	7,59	27,64	-	-	0,18	0,90	1,95	-	0,95	93,7	Титаномагнетит	
8	-	-	-	-	-	-	-	-	2,15	0,44	10,11	64,57	-	-	0,19	1,46	2,70	-	0,88	88,9	Апатит	
	-	-	-	-	-	-	-	-	9,58	1,12	2,83	12,61	2,16	-	0,43	-	-	-	0,50	0,48	93,7	Титаномагнетит
	-	-	-	-	-	-	-	-	11,65	1,34	6,73	52,67	3,02	-	1,24	-	-	-	0,85	0,80	88,9	Апатит
	-	-	-	-	-	-	-	-	0,38	0,35	3,99	21,11	-	-	1,23	-	1,82	0,26	0,44	87,4	Апатит	
	-	-	-	-	-	-	-	-	0,30	0,27	6,15	57,05	-	-	2,31	-	2,91	0,29	0,47	87,4	Апатит	
	-	-	-	-	-	-	-	-	0,79	62,65	-	24,73	3,69	-	-	-	0,84	1,00	-	93,7	Титаномагнетит	
	-	-	-	-	-	-	-	-	0,51	39,57	-	54,51	2,72	-	-	-	1,22	1,31	-	93,7	Титаномагнетит	
	-	-	-	-	-	-	-	-	0,24	0,26	1,46	34,04	-	-	-	-	0,33	-	0,33	88,9	Апатит	
	-	-	-	-	-	-	-	-	13,94	0,12	1,40	57,19	-	-	1,14	-	0,33	-	0,33	88,9	Апатит	

Примечание. Над чертой – содержание элемента в масс. %, под чертой – атом. %. Прочерк – не обнаружено.

Таблица 3

Химический состав марганцевого образования и вмещающего осадка (Si-P – в %, Ba-Ce – в г/т)

Элемент	Марганцевое образование	Осадок
Si	25,16	28,97
Mn	10,53 (±0,67)	0,43
Fe	2,32 (±0,30)	3,44
Al	5,34 (±0,43)	6,28
Ca	2,32 (±0,13)	1,43
Na	3,16 (±0,20)	3,58
K	1,17 (±0,04)	1,25
Mg	0,75 (±0,04)	1,36
Ti	0,20 (±0,03)	0,26
P	0,05 (±0,001)	0,05
Ba	651,5 (±40,86)	1557
Co	22,90 (±3,03)	20,60
Cr	3,45 (±0,75)	32,20
Cs	1,72 (±0,19)	4,21
Cu	2629 (±162,2)	144,50
Li	230,0 (±11,70)	21,70
Mo	171,0 (±9,02)	2,60
Ni	1320 (±58,29)	56,00
Pb	22,10 (±1,40)	25,00
Rb	21,00 (±1,35)	51,70
Sc	10,80 (±1,20)	12,70
Sn	30,30 (±1,89)	1,22
Sr	278,0 (±5,51)	235,0
V	85,20 (±3,79)	93,90
W	4,85 (±0,47)	1,67
Y	37,20 (±2,18)	16,40
Zn	703,6 (±32,82)	89,10
Zr	180,2 (±19,00)	101,10
La	14,00 (±1,20)	15,90
Ce	26,00 (±2,07)	38,50
Mn/Fe	4,54	0,13
(Mn + Fe)/Ti	64,25	14,88

Примечание. В скобках приводятся значения ошибок анализа.

поверхностном слое осадков [7]. Таким образом, учитывая приведенные выше данные, можно заключить, что формирование марганцевого образования могло происходить при активном участии диагенетических процессов, мобилизующих из подстилающей толщи осадков марганец, железо и, возможно, некоторые другие элементы.

В результате электронно-микронного анализа в образце были найдены включения вулканического стекла (рис. 4, табл. 4). Судя по ареолам распространения вулканокластики известных извержений, основной перенос этого материала происходит в восточном направлении – от островных дуг в сторону Тихого океана [17, 18]. Одна из причин этого – характер атмосферной циркуляции, сложившийся в позднечетвертичное время в этих широтах (преобладает восточное направление переноса воздушных масс). Можно предположить, что обнаруженные в аншлифе вулканические стекла являются продуктами деятельности островных вулканов [13].

распределение зерен цветных металлов в исследуемом образце позволяет предположить, что это механическая примесь.

Общий химический состав. Вмещающие осадки представлены алевритовыми пелитами светло-коричневого цвета и характеризуются в среднем невысоким содержанием Mn и Fe (0,43 и 3,44 масс. % соответственно).

Образец обогащен марганцем по сравнению с железом (в масс. %): Mn – 10,53, Fe – 2,32, Σ (Si, Al, Ti, Ca, Mg, K, Na, P) – 38,15 (табл. 3). Суммарное содержание Fe и Mn в нем составляет 12,85 %, что более чем в 3 раза превышает содержание этих же элементов в осадке (3,87 %). Имеются данные о железомарганцевых образованиях с подводных вулканов Охотского и Берингова морей, в которых общее содержание рудных элементов значительно ниже [6]. Величина Mn/Fe в исследуемом образце составляет 4,54. Согласно [10], образование с таким соотношением Mn и Fe может быть отнесено к диагенетическому типу.

Содержания микроэлементов в изученном образце составляют тысячные доли процента. Исключением являются Ba (651,5 г/т), Cu (2629 г/т), Li (230 г/т), Mo (171 г/т), Ni (1320 г/т), Sr (278 г/т), Zn (703,6 г/т). В марганцевых отложениях, связанных с современными активными подводными вулканами, иногда отмечаются высокие содержания Zn, Li, Mo [19]. Согласно [16], высокие концентрации лития связаны с марганцевыми фазами. Закономерности распределения молибдена, меди, никеля, цинка в конкрециях пелагических районов определяются интенсивностью диагенетического перераспределения марганца в самом верхнем

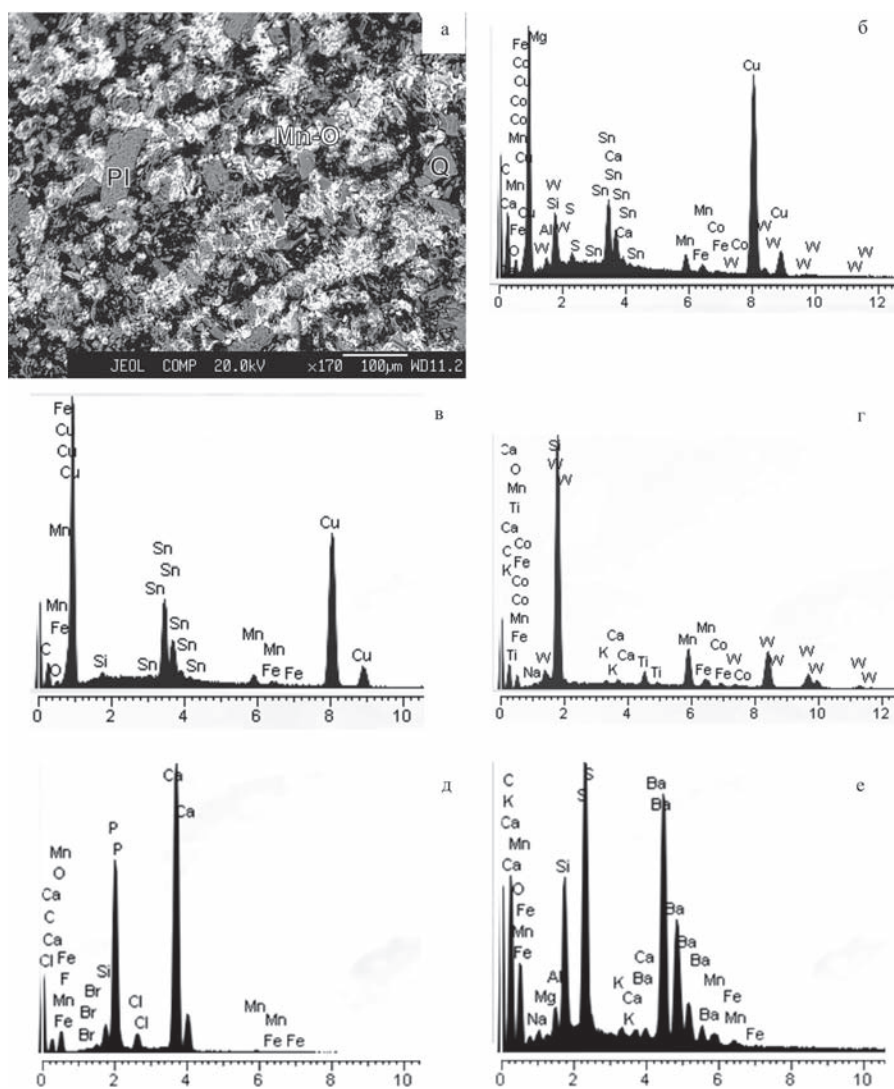


Рис. 3. Микростроение марганцевого образования: а – общий вид поверхности аншлифа образца в отраженных электронах (Pl – плагиоклаз, Q – кварц, Mn-O – гидроокислы марганца); б-е – энергодисперсионные рентгеновские спектры зерен цветных металлов

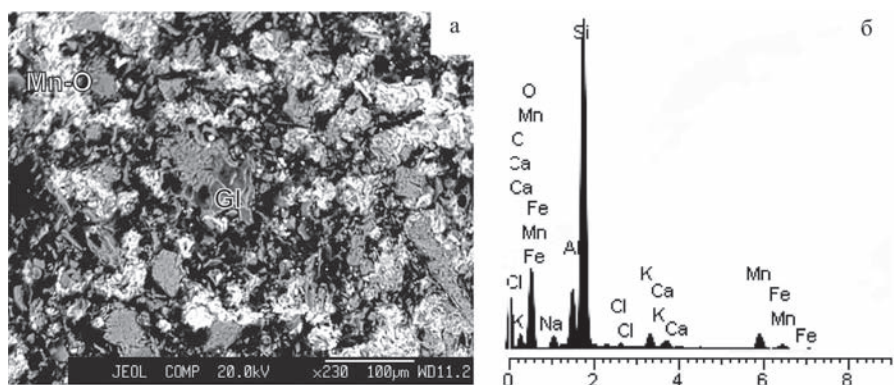


Рис. 4. Общий вид поверхности аншлифа марганцевого образования с включениями вулканического стекла (Gl) в отраженных электронах (а) и энергодисперсионный рентгеновский спектр вулканического стекла (б)

Химический состав зерен вулканического стекла в марганцевом образовании, масс. %

Зерно	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Сумма
1	76,63	0,27	12,00	1,33	0,29	-	1,42	2,39	1,75	96,08
2	80,90	0,38	11,80	1,35	0,46	0,34	1,37	2,99	2,02	101,6
3	78,40	-	12,90	0,46	0,28	-	3,70	4,05	0,17	99,96

Примечание. Прочерк – не обнаружено.

Присутствие в исследуемом образце самородных металлов и интерметаллических соединений обусловлено, вероятно, поставкой их вместе с пирокластическим материалом, в частности с вулканическим стеклом. Подобные самородные металлы и интерметаллические соединения были обнаружены в пелагических осадках [1, 12], железомарганцевых конкрециях [5], корках Охотского, Японского морей, хребта Витязя (тихоокеанский склон Курильской островной дуги) [2–4]. Одни авторы связывают образование самородных металлов с гидротермальными процессами, другие – с подводным размывом подстилающих базальтов [9]. В настоящее время обе эти гипотезы остаются дискуссионными. Для выяснения природы изученного образца и источника самородных металлов и интерметаллических соединений требуются дальнейшие комплексные исследования.

Автор выражает благодарность сотрудникам ДВГИ ДВО РАН Н.В. Зарубиной, А.А. Карабцову за помощь в проведении аналитических исследований, Н.В. Астаховой и Ю.Г. Волохину за ценные консультации и замечания.

ЛИТЕРАТУРА

1. Арсамаков К.И., Кругляков В.В., Марушкин А.И. Самородные металлы и интерметаллические соединения в пелагических осадках Тихого океана // Литология и полезные ископаемые. 1988. № 4. С. 122–126.
2. Астахова Н.В. Благородные и цветные металлы в железомарганцевых корках центральной части Охотского моря // Океанология. 2009. Т. 49, № 3. С. 440–452.
3. Астахова Н.В. Благородные, редкоземельные и цветные металлы в железомарганцевых корках Японского моря // Докл. АН. 2008. Т. 422, № 4. С. 522–527.
4. Астахова Н.В., Леликов Е.П. Особенности железомарганцевого рудообразования на подводном хребте Витязя (Тихоокеанский склон Курильской островной дуги) // Геология и геофизика. 2013. Т. 54, № 5. С. 676–686.
5. Батурич Г.Н., Дубинчук В.Т., Шевченко А.Я. О самородных металлах в железомарганцевых конкрециях океана // Океанология. 1984. Т. 24, № 5. С. 777–781.
6. Гавриленко Г.М. Подводная вулканическая и гидротермальная деятельность как источник металлов в железомарганцевых образованиях островных дуг. Владивосток: Дальнаука, 1997. 165 с.
7. Савенко В.С. Биогенная седиментация, диагенез и генезис пелагических железомарганцевых конкреций // Докл. АН. 1984. Т. 276, № 2. С. 431–434.
8. Страхов Н.М. Проблемы геохимии современного океанского литогенеза. М.: Наука, 1976. 293 с.
9. Торохов М.П., Мельников М.Е. Акцессорные минералы в гидротермальных железомарганцевых корках Тихого океана – россыпной механизм накопления // Докл. АН. 2005. Т. 405, № 4. С. 511–513.
10. Успенская Т.Ю., Скорнякова Н.С. Текстура и структура океанических железомарганцевых конкреций и корок. М.: Наука, 1991. 240 с.
11. Химический анализ горных пород и минералов. М.: Недра, 1974. 248 с.
12. Штеренберг Л.Е., Васильева Г.Л. Самородные металлы и интерметаллические соединения в осадках северо-восточной части Тихого океана // Литология и полезные ископаемые. 1979. № 2. С. 133–139.
13. Bailey J.C. Geochemical history of sediments in the northwestern Pacific Ocean // Geochem. J. 1993. N 27. P. 71–90.
14. Cronan D.S. Underwater minerals. L.; N.Y.: Acad. Press, 1980. 362 p.
15. Dymond J., Lyle M., Finney B., Piper D.Z., Murphy K., Conard R., Piasis N. Ferromanganese nodules from MANOP sites H, S and R – control of mineralogical and chemical composition by multiple accretionary processes // Geochim. Cosmochim. Acta. 1984. Vol. 48, N 5. P. 931–949.
16. Jiang X., Lin X., Yao D. Geochemistry of lithium in marine ferromanganese oxide deposits // Deep-Sea Res. Pt I: Oceanogr. Res. Pap. 2007. Vol. 54, N 1. P. 188–256.
17. Machida H., Arai F. Atlas of tephra in and around Japan. Tokyo: Univ. Press, 2003. 336 p.
18. Richards A.F. Transpacific distribution of floating pumice from Isla San Benedicto, Mexico // Deep-Sea Res. 1958. Vol. 5, N 1. P. 29–35.
19. Usui A., Someya M. Distribution and composition of marine hydrogenetic and hydrothermal manganese deposits in the northwest Pacific // Manganese mineralization: Geochemistry and Mineralogy of Terrestrial and Marine Deposits. L.: Geol. Soc. of London, 1997. P. 177–198. (Geol. Soc. Spec. Publ.; vol. 119).