

## ПОСЛОЙНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ ГРУППЫ ПЛАТИНЫ В ЖЕЛЕЗОМАРГАНЦЕВЫХ КОНКРЕЦИЯХ КАПСКОЙ КОТЛОВИНЫ АТЛАНТИЧЕСКОГО ОКЕАНА

© 2021 г. А. В. Дубинин<sup>а</sup>, \*, Е. Д. Бережная<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт океанологии им. П.П. Шишова РАН, Нахимовский проспект, 36, Москва, 117997 Россия

\*e-mail: dubinin@ocean.ru

Поступила в редакцию 12.09.2019 г.

После доработки 26.02.2020 г.

Принята к публикации 27.02.2020 г.

Проведено исследование содержания элементов платиновой группы (ЭПГ) Pt, Ir, Pd, Ru и Au в различающихся по морфологии и в отдельных слоях Fe–Mn конкреций Капской котловины Атлантического океана. Послойный анализ Fe–Mn конкреций и корки показал, что элементы группы платины накапливаются в железомарганцевых оксигидроксидных слоях относительно глинистых ядер и субстрата корки. Элементы группы платины концентрируются в водородных (седиментационных) слоях конкреций в большей степени, чем в слоях со значительным влиянием окислительного и субокислительного диагенеза. Показано, что Au не накапливается в Fe–Mn конкрециях. Причиной преимущественного накопления платины относительно палладия в конкрециях является процесс оксидативной сорбции на взвешенных в морской воде оксигидроксидах марганца. Увеличение скорости роста конкреций в процессах поставки диагенетического вещества из осадков сопровождается ростом величины Mn/Fe в составе конкреций. Показано, что рост Mn/Fe в конкрециях приводит к уменьшению величины Pt/Pd, что свидетельствует о доминирующей роли водородного вещества при поставке элементов группы платины в конкрецию. Содержания иридия и рутения коррелируют с содержаниями платины и церия.

**Ключевые слова:** элементы группы платины, золото, Fe–Mn конкреции, водородное вещество, окислительный и субокислительный диагенез, Капская котловина

DOI: 10.31857/S0016752521010039

### ВВЕДЕНИЕ

Группа элементов платины включает в свой состав 6 элементов – Ru, Rh, Pd, Os, Ir и Pt. Они различаются степенями окисления в природных процессах и склонностью к образованию комплексных соединений в морской воде (Ravizza, Hole, 2001; Вугне, 2002). По этой причине их поведение в растворе океанских вод и донных отложениях может заметно различаться. Низкие содержания ЭПГ в океанской воде и донных отложениях, а также различия в химических свойствах заметно осложняют методы определения платиноидов. Наибольшие содержания в океанской воде характерны для платины (0.19–1.6 pmol/L) и палладия (0.2–0.6 pmol/L) (Hodge et al., 1985; Colodner et al., 1993; Suzuki et al., 2014; Fischer et al., 2018). Содержания остальных металлов группы платины заметно меньше: от 0.0005 для иридия до 0.1 pmol/L для родия (Anbar et al., 1996; Bertine et al., 1993; Ravizza, Hole, 2001).

В океанских отложениях (осадки, Fe–Mn корки) геохимия платины и палладия изучена в наи-

большей степени. Содержание платины и палладия в верхней коре составляет 2.7 и 1.9 ppb соответственно (Terashima et al., 2002). Оба элемента накапливаются в ряду от терригенных до гемипелагических и пелагических осадков (до 30 для Pt и 20 ppb для Pd). Палладием обогащены кремнистые илы в зоне повышенной биопродуктивности в центральной части Тихого океана (Terashima et al., 2002). Причина этого обогащения не ясна. Обогащение платиной и иридием осадков пелагиали связано с их накоплением в Fe–Mn оксигидроксидах, рассеянных в осадках (Colodner et al., 1992; Terashima et al., 2002). При диагенезе осадков происходит перераспределение платины и иридия вместе с перераспределением марганца (Colodner et al., 1992). Платина, иридий и рутений обогащают Fe–Mn конкреции относительно вмещающих осадков (Goldberg, Koide, 1990).

Железомарганцевые оксигидроксидные отложения в океане представлены корками, конкрециями и марганцевыми микроконкрециями. Состав этих отложений характеризуется высоким накопле-

нием редких элементов относительно океанских осадков. Особо выделяются заметным обогащением кобальт, медь, никель, редкоземельные элементы и иттрий, а также платина. Основным источником вещества для гидрогенных Fe–Mn корок – взвешенные оксигидроксиды Mn и Fe. Корки характеризуются близким к 1 отношением Mn/Fe и максимальным среди оксигидроксидных отложений накоплением кобальта, церия и платины (Hein et al., 2013). Главное отличие состава Fe–Mn корок от Fe–Mn конкреций и микроконкреций состоит в том, что конкреции и микроконкреции формируются под заметным влиянием процессов раннего диагенеза осадков. Диагенетическое перераспределение вещества в пелагических осадках приводит к стяжению (аккреции) частиц оксигидроксидов железа и марганца (окислительный диагенез) и восстановлению оксигидроксидов марганца органическим веществом осадков (субокислительный диагенез) (Dymond et al., 1984). Восстановление марганца возможно не только органическим веществом, но и также Fe(II) из вулканокластических пород, разрушаемых в процессах гальмиролиза на дне океана. В ходе субокислительного диагенеза восстановленный марганец(II) мигрирует в зону более высокого окислительно-восстановительного потенциала и окисляется до Mn(IV) растворенным кислородом или нитрат-ионом. Повышенный поток марганца в конкреции и микроконкреции приводит к увеличению Mn/Fe в составе этих отложений. Диагенетическое накопление марганца сопровождается дополнительным накоплением никеля, таллия, лития, кадмия, молибдена и других элементов (Dymond et al., 1984; Hein et al., 2013). Повышенный поток марганца в диагенезе ведет к увеличению скорости роста Fe–Mn конкреций (и микроконкреций), что обычно приводит к снижению содержаний элементов, поставка которых связана с осаждением взвешенного гидрогенного вещества из водной толщи (кобальт, редкоземельные элементы, торий) (Dymond et al., 1984; Дубинин, Успенская, 2006). Для гидрогенных конкреций с величиной Mn/Fe близкой к 1 характерны низкие скорости роста – 1–2 мм за  $10^6$  лет. В диагенезе с ростом величины Mn/Fe возрастают и скорости аккумуляции вещества конкрециями, достигая величин 100–200 мм за  $10^6$  лет (Dymond et al., 1984).

Гидрогенные Fe–Mn корки накапливают элементы группы платины (Pt, Ru, Rh, Ir) в большей степени, чем Fe–Mn конкреции. Содержания платины в гидрогенных корках нередко превышают 500 ppb. В свою очередь, немногочисленные данные свидетельствуют, что гидрогенные конкреции накапливают больше платиноидов, чем их диагенетические разности (Stüben et al., 1999; Cabral et al., 2009). Палладий, входящий в одну подгруппу с платиной, не накапливается в оксигидроксидных отложениях марганца и желе-

за. Механизм концентрирования платины относительно палладия в гидрогенных корках связан с окислением Pt(II) до Pt(IV) на поверхности оксигидроксидов марганца и вхождением платины в структуру  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> (Maeno et al., 2016). Палладий находится в морской воде в виде Pd(II) и не способен окисляться в морской среде. Величина Pt/Pd может быть показателем вклада гидрогенного источника в веществе железомарганцевых отложений (Hodge et al., 1985; Cabral et al., 2009). Остальные платиноиды в океанских отложениях изучены в гораздо меньшей степени и механизмы их накопления малоизвестны (Anbar et al., 1996; Goldberg, Koide, 1990; Stüben et al., 1999). Иридий и рутений могут находиться в морской среде в двух степенях окисления 3+ и 4+. Оба элемента накапливаются в оксигидроксидных отложениях океана относительно осадков (Goldberg, Koide, 1990). В Fe–Mn корках накопление платиноидов и золота относительно морской воды может быть представлено рядом Ir > Pt > Ru > Rh > Au = Pd (Stüben et al., 1999).

Содержание золота в морской воде составляет 0.05–0.15 pmol/L (Falkner, Edmond, 1990). Золото в осадках океана присутствует в концентрации до 8 ppb, причем его содержание в терригенных и пелагических осадках не различается (Terashima et al., 2002). Содержание золота в конкрециях и корках обычно менее 3 ppb (Stüben et al., 1999). В железомарганцевых корках золото и платина может присутствовать в виде самородного металла размером несколько микрон (Батурин и др., 2005).

Данные о накоплении ЭПГ и золота в железомарганцевых конкрециях известны из немногочисленных работ (Hodge et al., 1985; Goldberg, Koide, 1990; Stüben et al., 1999; Cabral et al., 2009; Guan et al., 2017; Berezhnaya et al., 2018). Этих работ намного меньше, чем таковых для корок. Изучение Fe–Mn конкреций проводилось в отдельных районах Мирового океана и только для валовых проб отложений. Распределение группы платины и золота неизвестно при послойном изучении конкреций. В данной работе будет рассмотрено поведение элементов группы платины и золота в конкрециях Капской котловины (Атлантический океан). Вариации содержаний элементов будут впервые показаны при послойном изучении Fe–Mn конкреций из Капской котловины Атлантического океана (рис. 1). Цель проведенных исследований – оценить влияние окислительного/субокислительного диагенеза и гидрогенного осаждения платиноидов и золота на основании вариации величины Mn/Fe в железомарганцевых конкрециях пелагиали океанов.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Конкреции и вмещающие осадки отобраны в Капской котловине Атлантического океана на

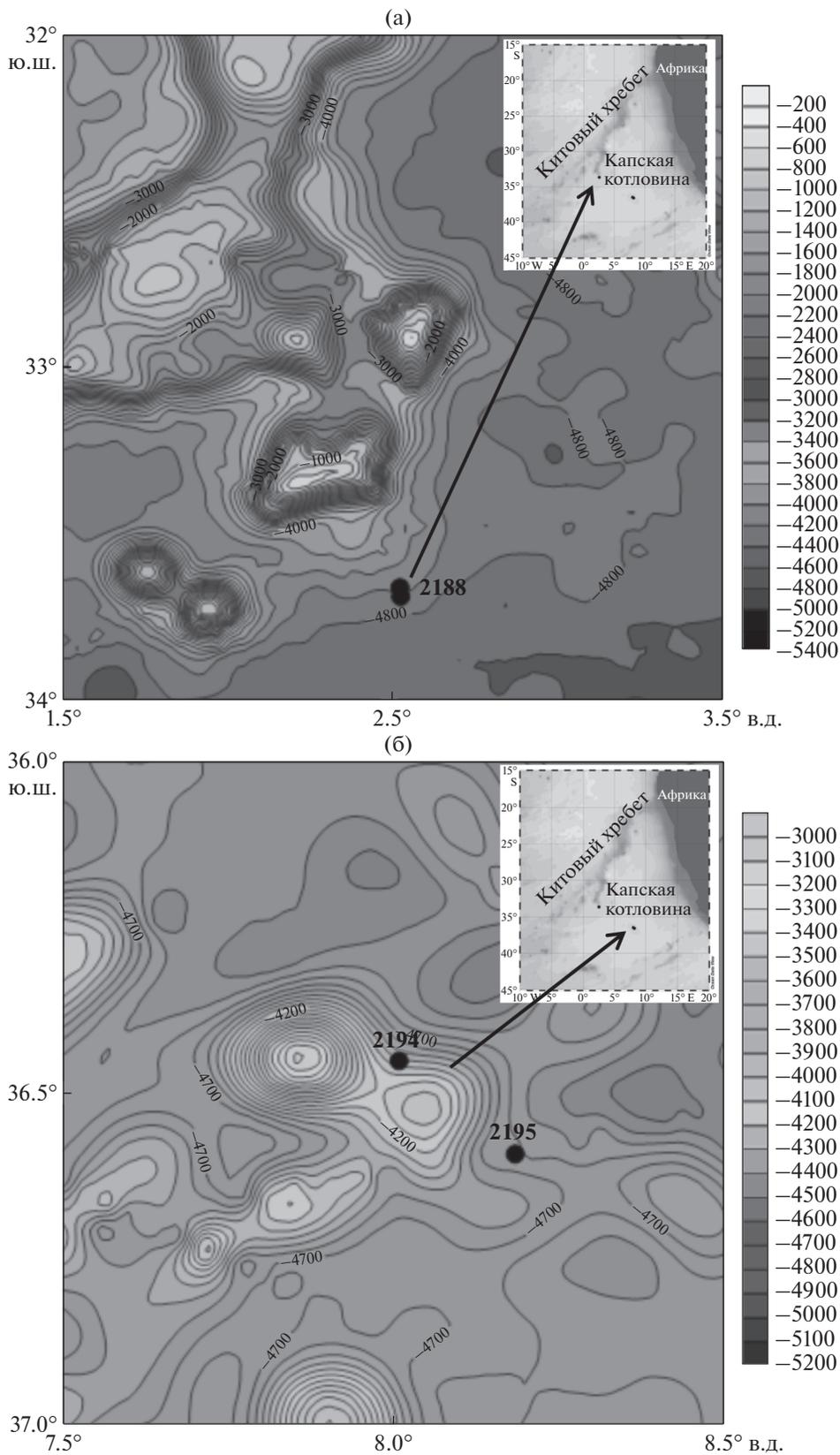


Рис. 1. Карта расположения станций 2188 (а) и 2194 и 2195 (б) в Капской котловине.

**Таблица 1.** Координаты станций, глубина и орудие отбора проб донных отложений

Станция	Координаты		Глубина, м	Орудие отбора
2188 начало	33°39.65' S	2°31.37' E	4631	Трал Сигсби
2188 конец	33°41.26' S	2°31.49' E	4703	Трал Сигсби
2194	36°27.14' S	08°0.50' E	4764	Дночерпатель
2195	36°35.48' S	08°10.91' E	4708	Дночерпатель

**Таблица 2.** Морфологические характеристики и минеральный состав исследуемых железомарганцевых конкреций и корок Капской котловины

Образец	Слой, мм	Морфология и размеры	Минеральный состав
2188_R1	Общая проба	Округлая конкреция, 13.8 × 13.8 × 14.6 мм	Fe-вернадит, фероксигит (вернадит, асболан-бузерит, бернессит)
2188_R2	0–3	Округлая конкреция, 37 × 37 × 41 мм	Fe-вернадит, фероксигит (вернадит, асболан-бузерит, бузерит-1, бернессит)
	3–15		Fe-вернадит, фероксигит (вернадит, асболан-бузерит, нонтронит)
	>15, ядро		Глина (кварц, плагиоклаз)
2188_Th2	Вершина зуба	Биоморфная конкреция, 24.3 × 15.9 × 16.4 мм	Fe-вернадит, фероксигит (асболан-бузерит, нонтронит)
2188_Th3	Общая проба	Биоморфная конкреция, 19.5 × 11.7 × 12.1 мм	Fe-вернадит, фероксигит (асболан-бузерит, нонтронит)
2188_Th4	Основание зуба	Биоморфная конкреция, 43 × 41 × 29 мм	Fe-вернадит, фероксигит (асболан-бузерит, нонтронит)
2188_Cr	0–10	Fe–Mn корка, 1500 × 1200 × 30 мм	Fe-вернадит
2188_Cr_sub	10–30, субстрат	Субстрат Fe–Mn корки	Филлипсит, глина, (кварц, плагиоклаз)
2194	0–3 низ	Угловато-округлая конкреция, 55 × 58 × 44 мм	Бузерит-1, асболан-бузерит, вернадит, Fe-вернадит (фероксигит)
	0–6 бок		Бузерит-1, асболан-бузерит (вернадит, Fe-вернадит, нонтронит)
	0–3 верх		Бузерит-1, бузерит-2, вернадит, Fe-вернадит (фероксигит, бернессит, асболан-бузерит, нонтронит)
	3–7		Бузерит-1, бузерит-2, (вернадит, Fe-вернадит, бернессит, асболан-бузерит, нонтронит)
	7–11		Бузерит-1, бузерит-2, вернадит, Fe-вернадит, (фероксигит, бернессит, асболан-бузерит, нонтронит)
2195	11–21	Эллипсоидальная конкреция, 66 × 55 × 70 мм	Fe-вернадит, фероксигит, (вернадит, асболан-бузерит)
	21–25, ядро		Глина (кварц, плагиоклаз)
	0–2.5		Бузерит-1, асболан-бузерит, вернадит (Fe-вернадит)
	2.5–9.5		Бузерит-1, асболан-бузерит, вернадит (Fe-вернадит, бернессит,)
	9.5–18.0		Fe-вернадит, фероксигит (асболан-бузерит)
	>18, ядро		Глина (кварц, плагиоклаз)

трех станциях (2188, 2194 и 2195) в ходе рейса НИС “Академик Иоффе” в 2009 г.

**Станция 2188.** Пробы отобраны донным тра-лом Сигсби у южного подножия Китового хребта (табл. 1). Вес конкреций и корок составил при-

мерно 1000 кг. Конкреции представлены округлыми разностями (R1 и R2), конкрециями, в центре которых обнаружены зубы хищных рыб (Th2, Th3, Th4) (Дубинин и др., 2018; Verezhnaya et al., 2018), а также Fe–Mn корками на глинистом ячеистом субстрате (табл. 2).

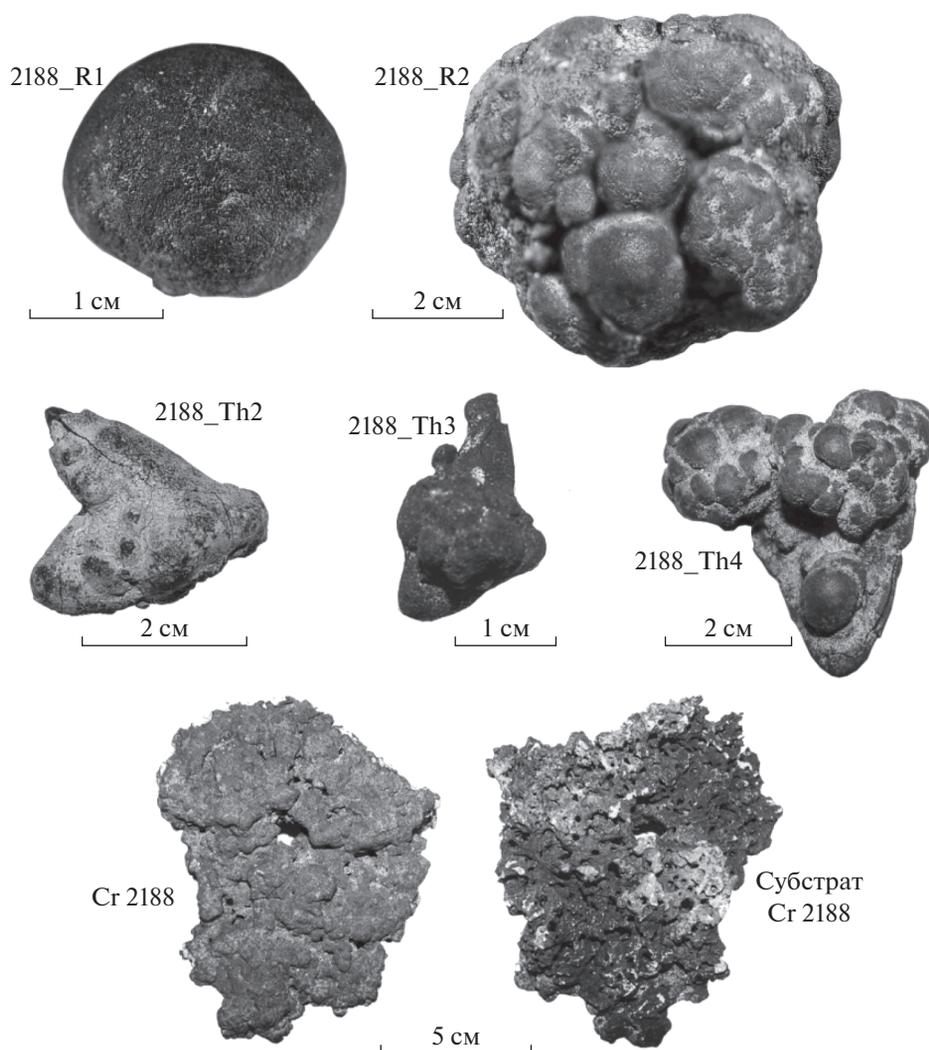


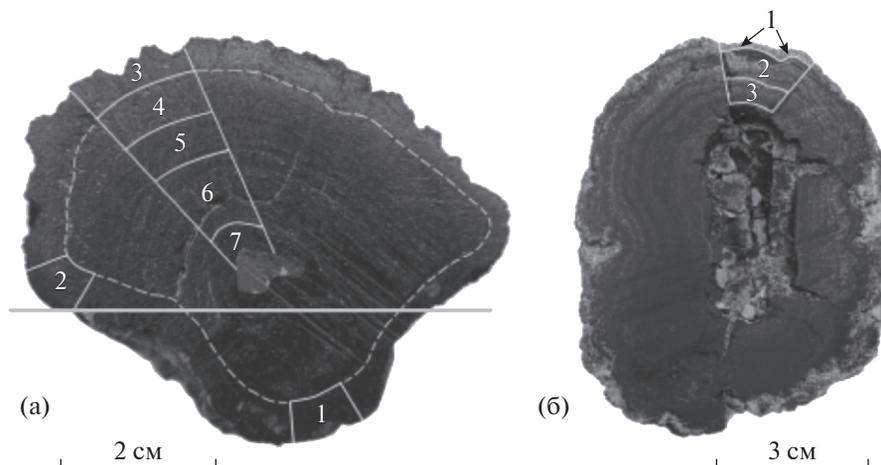
Рис. 2. Внешний вид Fe–Mn конкреций станции 2188.

Конкреция R1 представлена общей пробой, а конкреция R2 была разделена на два слоя. Внешний слой – черный, толщина 2–3 мм, внутренний – серый. Поверхность конкреции бугристая, в углублениях обнаружены многочисленные мелкие окатанные обломки пород и глинистое вещество (рис. 2).

Конкреции Th2, Th3, Th4 имеют треугольную форму, наследуя форму ядер, в которых обнаружены зубы хищных рыб (рис. 2). После отделения железомарганцевой внешней оболочки, из ядра конкреции Th2 был извлечен зуб, размером  $22.0 \times 10.7 \times 6.2$  мм. Для анализа Fe–Mn оксигидроксида были отобраны из верхней части зуба (толщина слоя от 1.5 до 3.2 мм). Из ядра конкреции Th3 был извлечен небольшой черный зуб с размерами  $15.0 \times 8.1 \times 5.5$  мм. Толщина оксигидроксида корки варьировала от 1.1 до 2.8 мм, взята для анализа средняя проба. В ядре самой крупной конкреции Th4 был найден черный блестящий

зуб размером  $34.7 \times 30.3 \times 6.2$  мм. Толщина оксигидроксида корки в нижней утолщенной части основания зуба варьировала от 2.9 до 14.3 мм. Оксигидроксида часть конкреции у основания зуба представляла собой срастание нескольких более мелких округлых конкреций (рис. 2), с ядрами состоящим из глинистого осадка и окатанных галек вулканических пород.

Для сравнения с материалом конкреций была проанализирована Fe–Mn корка. Подобного вида корки широко представлены в отложениях станции. Железомарганцевая корка толщиной до 10 мм обнаружена на ячеистом субстрате толщиной до 20 мм. Субстрат корки представляет собою фрагмент пемзы, измененной до глинистого вещества желтовато-белого цвета. Нижняя ажурная часть корки может быть черного, рыжего, кремового или белого цвета в зависимости от количества примеси оксигидроксида Fe или Mn (рис. 2).



**Рис. 3.** Вид конкреций станций 2194 (а) и 2195 (б) в разрезе и места послойного отбора образцов. Серая линия – интерфейс осадок – придонная вода. Номера образцов конкреции 2194: 1 – 0–3 мм, низ конкреции, 2 – 0–6 мм бок, 3 – 0–3 мм верх, 4 – 3–7 мм, 5 – 7–11 мм, 6 – 11–21 мм, 7 – 21–25 мм. Номера образцов конкреции 2195: 1 – 0–2.5 мм, 2 – 2.5–9.5 мм, 3 – 9.5–18 мм.

**Станция 2194.** Станция находится на северном склоне подводной горы с двумя вершинами на глубине 3000 и 4000 м в центре Капской котловины. Координаты и глубина станции показаны в табл. 1, а местоположение на рис. 1. Продуктивность конкреций на станции составила 6.24 кг/м<sup>2</sup>. Для послойного исследования выбрана угловато-округлая конкреция размером 55 × 58 × 44 мм. К центру конкреции от верхней поверхности последовательно отобрано согласно слоистости 5 проб (рис. 3). На всей поверхности конкреции обнаружен слой мощностью до 3–6 мм, который в верхней части представлен пробой 3, отобранной на глубине 0–3 мм (табл. 2). В боковой части этот слой расположен несогласно к внутренним слоям и представлен пробой 2 (толщина 0–6 мм). В нижней части, погруженной в осадок, этот же слой представлен пробой 1 (толщина 0–3 мм от нижней части поверхности). Вмещающие осадки представлены пятью пробами, отобранными на глубине до 15 см (табл. 3).

**Станция 2195.** Станция расположена юго-восточнее подводной горы высотой 4000 м в центральной части Капской котловины. Местоположение и глубина станции показаны на рис. 1 и в табл. 1. Продуктивность конкреций в осадках станции составила 9.6 кг/м<sup>2</sup>. Для исследования была выбрана крупная эллипсоидальная конкреция (табл. 2 и рис. 3), вся покрытая илом с остатками раковин фораминифер, так как вмещающий осадок представлен известковисто-глинистыми илами (Свальнов и др., 2014) (табл. 3). Поверхность конкреции мягкая, в нее легко втыкается стальная игла. Конкреция разбита трещинами, заполненными илом, внутри конкреции обнаружено глинистое ядро (рис. 3). От поверхности конкреции в направлении ядра отобрано

четыре образца. Образец 0–2.5 мм представляет рыхлый поверхностный слой. Ниже отобраны два слоя на глубине 2.5–9.5 и 9.5–18 мм, представленные плотными слоистыми оксигидроксидами Fe–Mn. Под ними располагается глинистое ядро (образец на глубине >18 мм). Вмещающий конкрецию осадок отобран на глубине 0–5 см (табл. 3).

Минеральный состав образцов конкреций (табл. 2) получен методом рентгеновской дифракции на дифрактометре Rigaku D/MAX 2200. Рабочий режим получения данных – 40kV-30mA, медное монохроматическое излучение, диапазон углов 2θ – от 5° до 60°, пошаговый режим сканирования с шагом 0.05° и временем экспозиции 5 с. Обработка дифрактограмм и диагностика минерального состава проводилась с помощью программы JADE-6.5 и базы данных Powder Diffraction File (PDF-4).

Химический состав конкреций, корки и вмещающих осадков изучен методами ICP MS (Agilent 7500a), AAS (Varian 220), содержание фосфора анализировали спектрофотометрически. Количество биогенного карбоната кальция в осадках было определено путем пересчета содержания углерода, полученного после вычитания органического углерода (ТОС) из общего углерода (ТС) по формуле  $[CaCO_3] = (ТС - ТОС) < 8.33$ . Правильность результатов контролировали измерением стандартных образцов BCR-1, AGV-1, OORE201 (СДО-2), OORE501 (СДО-9), OORE601 (СДО-4), OORE602 (СДО-5), OORE604 (СДО-7) и NOD-P-1. Полученные данные для микроэлементов в образцах Fe–Mn конкреций приведены в табл. 4 и 5. Элементы группы платины (Ru, Pd, Ir и Pt) и золото анализировали по методике, описанной в работе (Berezhnaya, Dubinin, 2017). Платиноиды и

золото определены в образцах, масса которых составляла 489–801 мг. Рутений был проанализирован в части проб станции 2188, в которых определены Pt, Pd, Ir и Au.

### РЕЗУЛЬТАТЫ

В центрах округлых конкреций R1 и R2 станции 2188 находились нерудные образования – глинистое вещество с содержанием алюминия 8.56 мас. % в конкреции R2 (табл. 4 и рис. 4) и дендритами Fe–Mn оксигидроксидов. Наличие дендритов приводит к увеличению содержания железа и марганца относительно алюминия в осадках Капской котловины (рис. 4). Внешний и внутренний слои конкреции R2 по величине Mn/Fe практически не различаются. Сравнение величины Mn/Fe между одинаковыми по морфологии округлыми конкрециями показывает, что мелкая конкреция R1 обогащена марганцем в большей степени. Она же более обогащена литием, никелем, медью и кадмием, чем конкреция R2. При более низкой величине Mn/Fe в двух слоях конкреции R2 заметно больше Be, V, Co, As, Sr, Y, лантаноидов, Ba, W, Pb, а также Ru, Ir и Pt. Содержание золота оказалось ниже предела обнаружения в образцах конкреции R2. Минеральный состав конкреций R1 и R2 представлен в основном Fe-вернадитом и ферроксигитом и практически не различается (табл. 2).

По величине Mn/Fe конкреции, в ядрах которых находятся зубы, существенно не отличаются от округлых конкреций. Более крупная конкреция Th4 имеет самую низкую величину Mn/Fe (1.0), также как и более крупная конкреция R2 среди округлых конкреций. Мелкие конкреции Th2 и Th3 содержат больше марганца и лития. Остальные параметры состава конкреций близки между собой. По своему составу Fe–Mn корка имеет наименьшее Mn/Fe отношение (0.83) среди всех оксигидроксидных отложений станции. Она же обеднена в наибольшей степени литием (16.5 ppm), никелем (2022 ppm), медью (615 ppm), кадмием (2.91 ppm) и таллием (52.4 ppm) среди всех Fe–Mn отложений станции. Одновременно в корке отмечено высокое накопление тория и самая высокая величина положительной аномалии церия  $Ce_{an} = 2Ce/Ce^{PAAS}/(La/La^{PAAS} + Pr/Pr^{PAAS}) = 3.43$ , где PAAS – Постаршейский австралийский сланец (McLennan, 1989) (рис. 5).

Элементы платиновой группы в отложениях станции 2188 изучены в 7 образцах конкреций, корке и глинистом субстрате корки. Рутений, иридий и платина накапливаются в оксигидроксидах Fe–Mn относительно глинистого субстрата корки. Содержание платины максимально в двух слоях округлой конкреции R2 и почти в 2 раза больше чем в мелкой конкреции R1. В биоморфных конкрециях содержание Pt практически по-

Таблица 3. Состав осадков станций 2194 и 2195

Элемент	Станции					
	2194					2195
	глубина горизонта, см					
	0–2.5	2.5–5	5–8	8–12	12–15	0–5
CaCO <sub>3</sub>	31.4	33.1	40.4	48.5	62.3	62.5
C <sub>org</sub>	0.37	0.38	0.30	0.25	0.19	0.14
Fe	3.48	3.29	3.08	2.83	2.30	2.29
Mn	0.22	0.22	0.20	0.17	0.14	0.22
Al	6.12	5.66	5.24	4.57	3.43	3.37
Ti	0.36	0.35	0.32	0.27	0.23	0.23
P	0.067	0.064	0.056	0.051	0.041	0.040
Li	38.1	36.1	35.0	29.7	23.1	23.6
Be	1.57	1.43	1.36	1.14	0.89	0.97
V	74.7	67.8	62.4	54.4	43.2	45.5
Co	25.1	24.5	22.3	20.8	16.9	20.0
Ni	80.7	79.4	72.2	62.7	54.7	79.3
Cu	107	106	96	84	69	71
Zn	82	77	72	62	49	55
As	5.57	5.37	4.99	4.13	3.37	3.83
Rb	75.1	70.4	64.8	56.5	44.1	44.8
Sr	447	550	661	777	983	806
Y	25.1	24.4	22.9	21.6	18.7	18.5
Mo	1.47	1.68	1.86	1.64	1.65	2.80
Cd	0.19	0.18	0.18	0.21	0.18	0.18
Cs	5.15	4.83	4.53	3.93	3.03	3.25
Ba	1108	1097	1064	980	844	776
W	2.3	2.2	2.0	1.8	1.3	1.4
Tl	0.68	0.64	0.60	0.50	0.40	0.58
Pb	16.5	15.4	14.1	12.6	9.7	12.2
Bi	0.19	0.18	0.16	0.12	0.06	0.28
Th	9.90	9.34	8.47	7.54	5.76	6.30
U	1.58	1.42	1.30	1.09	0.88	1.22
La	26.8	25.5	23.9	21.5	16.6	17.7
Ce	61.4	57.6	53.4	47.0	36.8	40.2
Pr	6.28	5.97	5.64	5.05	4.15	4.23
Nd	24.4	23.7	21.9	19.6	16.4	16.4
Sm	5.45	5.24	4.74	4.30	3.62	3.69
Eu	1.17	1.14	1.03	0.91	0.77	0.81
Gd	5.14	4.73	4.27	3.87	3.49	3.55
Tb	0.72	0.70	0.65	0.60	0.48	0.50
Dy	4.35	4.20	3.91	3.53	2.99	3.00
Ho	0.83	0.82	0.75	0.69	0.56	0.58
Er	2.38	2.37	2.11	1.90	1.62	1.68
Tm	0.32	0.31	0.27	0.26	0.22	0.21
Yb	2.12	2.11	1.87	1.71	1.44	1.45
Lu	0.33	0.34	0.29	0.26	0.23	0.22

Примечания. CaCO<sub>3</sub>–P в мас. %, остальные элементы в ppb.

стоянно и составило 78–80 ppb. В корке содержания Pt близки к таковым в мелкой конкреции R1. Практически те же закономерности характерны для распределения рутения и иридия. Содержание палладия варьируют в оксигидроксидах станции 2188 от 1.2 до 2.0 ppb, достигая максимальных

Таблица 4. Состав железомарганцевых отложений станции 2188

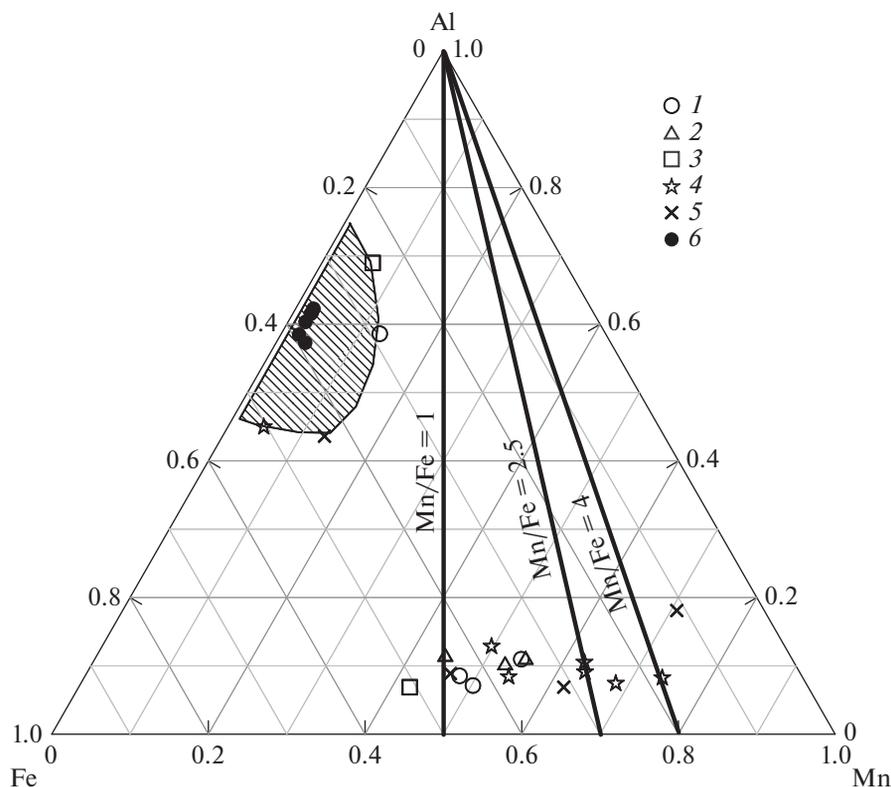
Элемент	Образец								
	2188_R1	2188_R2			2188_Th2	2188_Th3	2188_Th4	2188_Cr	2188_Cr
	описание образца								
	общая проба, Fe–Mn	слои			место отбора			слои	
0–3 мм, Fe–Mn		3–15 мм, Fe–Mn	>15 мм, ядро	вершина зуба, Fe–Mn	общая проба, Fe–Mn	основание зуба, Fe–Mn	0–10 мм, Fe–Mn корка	10–30 мм, субстрат	
Mn	16.6	16.9	14.2	1.84	17.7	16.9	13.9	13.5	0.78
Fe	10.5	14.4	13.0	4.21	12.4	10.4	13.7	16.3	2.95
Mn/Fe	1.57	1.18	1.09	0.44	1.43	1.62	1.01	0.83	0.26
Mg	1.40	1.17	0.98	1.44	но	но	но	1.27	1.75
Al	3.33	2.40	2.53	8.56	3.50	3.45	3.63	2.20	8.29
Ti	0.599	0.645	0.597	0.267	0.779	0.679	0.843	0.692	0.276
P	0.205	0.260	0.212	0.136	0.255	0.234	0.286	0.321	0.156
Ca	1.95	1.90	1.65	0.95	1.97	1.73	1.84	1.60	0.73
Li	75	44	30	63	82	89	36	16.5	95.4
Be	2.9	3.4	3.9	1.7	5.2	4.5	3.9	3.4	1.4
V	376	459	418	89	416	368	441	561	52.9
Co	1296	1556	1573	219	1254	1176	1324	1538	55.7
Ni	5233	4197	2969	502	4835	4917	3127	2022	528
Cu	2669	1641	1425	501	2216	2396	1215	615	571
Zn	627	636	489	168	655	678	465	429	186
As	96	134	114	17	но	но	но	200	4.4
Rb	19.4	14.7	12.9	58.1	23.0	24.5	30.1	17.7	70.1
Sr	713	869	805	175	854	786	850	988	117
Y	112	128	127	79.6	122	103	116	127	89
Mo	197	212	239	39	но	но	но	187	11
Cd	7.28	5.80	4.45	0.65	6.40	6.54	4.04	2.91	0.42
Cs	0.81	0.82	0.65	2.5	1.00	0.97	1.04	0.95	3.02
Ba	739	869	947	255	835	845	879	739	190
W	24.3	32.2	40.3	8.0	но	но	но	24.64	1.64
Tl	154	150	132	12.4	148	146	90.7	52.41	4.91
Pb	865	1191	1162	158	978	896	942	1290	25.24
Bi	16.2	17.6	20.6	2.6	но	но	но	но	но
Th	76.7	95.0	79.9	16.6	73.5	65.2	96.5	102.5	13.9
U	6.79	7.67	6.64	1.25	7.63	6.78	7.30	7.65	0.90
La	145	192	212	76.6	156	136	169	189	62.4
Ce	852	1378	1667	253	830	732	1079	1482	65.1
Pr	44.6	56.6	65.8	26.0	46.6	40.3	48.6	52.0	21.09
Ho	167	217	247	104	188	163	195	203	87.1
Sm	41.7	51.8	58.6	24.6	44.8	38.8	47.5	46.95	20.11
Eu	9.65	11.8	13.2	5.58	10.5	9.1	11.08	10.60	4.63
Gd	38.7	49.4	53.9	23.4	42.1	36.6	44.8	44.7	19.7
Tb	5.92	7.39	8.06	3.23	6.71	5.89	6.92	7.24	2.93
Dy	34.1	42.8	45.9	18.3	38.8	33.6	38.9	40.5	16.5
Ho	6.16	7.96	8.26	3.37	7.22	6.25	7.08	7.62	3.14
Er	16.8	20.9	21.8	8.7	20.2	17.2	19.5	19.4	8.31
Tm	2.31	2.78	2.94	1.01	2.91	2.49	2.78	2.56	1.05
Yb	14.7	18.2	19.3	6.7	18.5	16.1	17.6	17.5	6.70
Lu	2.29	2.76	2.93	0.98	2.77	2.35	2.60	2.69	1.01
Ru	13.1	25.9	22.3	но	но	но	9.9	5.3	0.2
Pd	1.2	1.4	2.0	но	но	но	1.6	1.3	3.1
Ir	1.6	2.2	3.2	но	1.7	1.4	2.1	1.4	<0.2
Pt	52	107	105	но	79	78	80	47	5.6
Au	2.4	<0.2	<0.2	но	<0.2	<0.2	1.2	0.8	0.8

Примечания. Mn, Fe, Al, Ti, P, Ca в мас. %, ЭПГ и Au в ррб, остальные элементы в ррт. но – не определено, Fe–Mn – оксигидроксиды железа и марганца.

Таблица 5. Состав железомарганцевых конкреций станций 2194 и 2195

Эле- мент	Станция										
	2194						2195				
	слой отбора образца										
	0–3 мм низ	0–6 мм бок	0–3 мм верх	3–7 мм	7–11 мм	11–21 мм	21–25 мм, ядро	0–2.5 мм	2.5–9.5 мм	9.5–18.0 мм	>18 мм, ядро
Mn	17.0	22.5	20.1	24.8	17.7	12.9	0.96	19.5	20.8	14.2	2.4
Fe	11.8	7.99	8.64	6.03	7.53	9.72	10.6	3.08	10.5	13.6	8.05
Mn/Fe	1.44	2.81	2.32	4.11	2.35	1.33	0.09	6.34	1.99	1.04	0.30
Mg	1.35	1.65	1.57	1.95	1.25	0.94	0.62	2.01	1.68	1.07	1.57
Al	2.64	2.44	2.87	2.77	2.96	3.34	9.41	5.00	2.32	2.71	8.09
Ti	0.449	0.324	0.351	0.260	0.341	0.436	1.376	0.237	0.511	0.720	0.910
P	0.187	0.150	0.147	0.104	0.124	0.150	0.356	0.056	0.158	0.189	0.080
Ca	1.72	1.52	1.47	1.50	1.55	1.68	3.58	1.92	1.54	1.65	0.93
Li	85	176	156	180	102	36	18	381	100	34	55
Be	2.8	1.9	2.1	1.7	2.4	3.2	1.6	1.4	2.6	4.4	2.1
V	382	366	329	333	338	358	265	157	373	388	131
Co	1046	1206	948	1216	1214	1266	97	347	1514	1700	332
Ni	5384	8487	6829	8188	5435	3274	330	5635	7268	2606	667
Cu	2905	4316	4061	5210	4006	2145	295	5287	3452	1630	448
Zn	733	1142	972	1270	865	503	175	1255	923	506	282
As	95	74	76	55	66	80	45	11	77	96	21
Rb	21.8	21.7	25.0	24.1	21.5	22.1	38.7	55.8	17.5	16.8	37.4
Sr	706	568	574	511	582	690	354	232	671	803	212
Y	76.5	53.0	54.7	49.4	75.8	97.1	57.2	20.4	74.2	107	21.6
Mo	238	326	288	385	314	278	12	225	280	203	47
Cd	7.08	14.2	12.7	19.7	11.8	4.48	0.53	13.4	11.2	3.95	0.73
Cs	1.15	1.11	1.29	1.16	3.87	0.74	1.17	3.55	0.86	0.73	21.4
Ba	1052	1007	1020	1589	1289	1071	307	1197	1477	1346	372
W	19.3	21.7	19.1	31.1	26.6	24.4	2.5	9.4	31.5	29.0	8.0
Tl	79.9	110	96.0	93.2	67.4	46.7	5.0	54.0	53.2	34.0	5.6
Pb	808	577	579	518	700	836	82	116	887	1079	129
Bi	10.2	6.22	6.60	5.67	9.05	13.5	0.92	1.05	12.3	19.0	2.03
Th	70.3	49.9	49.4	44.8	61.3	62.3	6.68	10.0	93.6	118	15.9
U	4.56	3.74	3.97	3.41	3.98	4.81	1.31	1.66	4.09	5.58	1.83
La	137	83.9	92.9	92.4	132	161	53.0	25.2	147	206	35.2
Ce	810	505	575	449	792	1071	116	141	1187	1881	388
Pr	40.8	24.7	27.8	31.1	45.9	53.9	17.6	7.04	45.2	63.6	9.78
Nd	157	97.8	108	122	176	206	72.2	27.9	172	241	38.8
Sm	38.7	24.3	26.7	31.5	44.8	52.2	18.4	6.72	43.2	60.1	9.10
Eu	8.52	5.33	5.86	6.74	9.86	11.5	4.80	1.46	9.49	13.2	2.14
Gd	33.7	21.3	23.1	25.8	37.9	45.0	16.7	5.75	37.1	51.7	7.82
Tb	5.03	3.18	3.45	3.88	5.79	6.83	2.39	0.83	5.68	7.82	1.15
Dy	27.8	17.7	19.1	20.9	31.0	37.5	13.7	4.76	30.8	42.6	6.25
Ho	4.86	3.19	3.42	3.64	5.38	6.68	2.46	0.94	5.33	7.49	1.13
Er	13.0	8.48	9.07	9.47	14.1	17.7	6.50	2.49	14.3	19.9	3.13
Tm	1.67	1.09	1.18	1.25	1.84	2.36	0.83	0.33	1.87	2.63	0.42
Yb	10.6	6.95	7.44	8.17	11.7	15.2	5.26	2.07	11.7	17.2	2.95
Lu	1.62	1.04	1.12	1.16	1.79	2.33	0.77	0.33	1.75	2.67	0.53
Pd	1.4	но	2.0	но	но	7.7	2.3	1.9	3.9	но	6.2
Ir	1.1	но	1.9	но	но	2.8	< 0.2	0.5	3.0	но	1.0
Pt	52	но	102	но	но	83	15	26	113	но	40
Au	0.3	но	0.5	но	но	<0.2	0.4	0.5	<0.2	но	<0.2

Примечания. Mn, Fe, Al, Ti, P, Ca в мас. %, ЭПГ и Au в ppb, остальные элементы в ppm. но – не определено.



**Рис. 4.** Составы донных отложений Капской котловины в координатах массовых соотношений Fe–Mn–Al. Условные обозначения: 1 – округлые конкреции R1 и R2, станция 2188, 2 – биоморфные конкреции станции 2188, 3 – корка станции 2188, 4 – конкреция станции 2194, 5 – конкреция станции 2195, 6 – вмещающие конкреции осадки станций 2194 и 2195. Штриховкой выделено поле вмещающих осадков, глинистых ядер конкреций и субстрата корки.

значений в субстрате корки 3.1 ppb. Золото меняется от <0.2 до 2.4 ppb, никакой его связи с минералобразующими элементами не выявлено. Содержание золота в корке и ее субстрате не различается и равно 0.8 ppb, что свидетельствует об отсутствии механизма преимущественного накопления золота в оксигидроксидных отложениях котловин океана.

Станции 2194 и 2195 находятся в центральной части Капской котловины на расстоянии около 28 км на северном и юго-восточном склонах подводной горы с двойной вершиной (рис. 1б). Вмещающие конкреции осадки на станциях представлены глинисто-карбонатными и карбонатно-глинистыми отложениями (Свальнов и др., 2014) (табл. 3). На станции 2194 с глубиной карбонатность осадков возрастает в 2 раза, достигая 62.3 мас. %. Соответственно содержания всех элементов кроме стронция, который входит в матрицу карбонатных минералов, уменьшаются по мере возрастания содержания карбонатов. На станции 2195 изучен один горизонт осадков – 0–5 см. И хотя эта станция расположена глубже станции 2194, осадки поверхностного горизонта оказались весьма близкими по содержанию карбоната и других элементов к осадкам гор. 12–15 см

станции 2194 (табл. 3). Небольшие различия имеются только для содержания марганца (0.14 и 0.22 мас. %), висмута, таллия, молибдена и никеля.

Для характеристики изменчивости состава конкреций по слоям были отобраны по одной конкреции на каждой станции (табл. 5). Внешний сингенетичный слой конкреции 2194 мощностью от 3 до 6 мм повторяет форму ее поверхности (рис. 3). Он различается по составу в верхней, боковой и нижней поверхности конкреции, обращенной в осадок. Ориентация конкреции в осадке основана на ее положении относительно вмещающего осадка при пробоотборе из дночерпателя. В боковой части конкреции на границе осадок-вода внешний слой несогласно лежит относительно внутренних слоев (рис. 3). Судя по величине Mn/Fe, наиболее обогащенный марганцем относительно железа оказалась боковая часть конкреции (2.8) сразу выше границы раздела вода-осадок. Наименее обогащена марганцем нижняя часть конкреции (1.4). Низ конкреции в осадке обогащен железом и одновременно обеднен марганцем. Содержания Li, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Cd, Tl в поверхностном слое конкреции повторяют изменение содержаний марганца, в то время как

Be, As, Sr, Pb, Th, U, Y и лантаноиды меняются согласно изменению содержания железа (табл. 5).

В конкреции 2194 для анализа отобраны образцы на вертикальном разрезе от верхней поверхности до ядерной части, представленной глинистым веществом с дендритами оксигидроксидов железа и марганца. Слой конкреции на глубине 3–7 мм заметно отличается по величине Mn/Fe от поверхностного слоя (4.1 против 2.3). В двух более нижних слоях на глубине 7–11 и 11–21 мм величина Mn/Fe последовательно падает от 2.3 до 1.3. Последовательное уменьшение Mn/Fe на глубине 3–21 мм приводит к заметному падению содержания лития (от 180 до 36 ppm), Ni (8188–3274 ppm), Cu (5210–2145 ppm), Zn (1270–503 ppm), Cd (19.7–4.5 ppm), Mo (385–278 ppm), Ba (1589–1071 ppm), Tl (93–47 ppm) и увеличению Be, V, As, P, Y и лантаноидов, Pb, Bi, Th и U. Величина аномалии церия также последовательно увеличивается от 1.9 до 2.6 (рис. 5). В глинистом ядре (на глубине 21–25 мм) содержание алюминия составило 9.4 мас. %.

Элементы группы платины и золото были проанализированы на вертикальном разрезе конкреции (рис. 3) в нерудной ядерной части конкреции (21–25 мм), в слое 11–21 и 0–3 мм (верх). В нерудной части содержание иридия было ниже предела обнаружения, а содержание платины составило всего 15 ppb. В слое 11–21 мм содержание платины увеличилось более чем в 5 раз. В верхнем слое 0–3 мм содержание Pt достигло 102 ppb, хотя содержание Ig несколько уменьшилось. В сравнении с этой пробой нижняя часть конкреции обеднена платиной и иридием почти в два раза. В верхней части конкреции обнаружено золото в количестве 0.5 ppb, что почти в 2 раза больше, чем в ее нижней части. Содержания палладия меняются в пределах 1.4–7.7 ppb вне зависимости от содержания рудной компоненты конкреции.

Конкреция станции 2195 была полностью погружена в осадок. Видимо, по этой причине ее верхний слой не имел характерной для других конкреций станции твердой поверхности, был мягким, легко прокалывался стальной иглой почти на 5 мм. Под ним оказались обычные твердые слои конкреции и глинистое ядро. Верхний слой конкреции (0–2.5 мм) заметно обогащен марганцем и обеднен железом (табл. 5). Примесь алюмосиликатов, захваченных из осадка, отразилась на повышении содержания алюминия до 5.0 мас. % относительно подстилающего слоя конкреции (2.5–9.5 мм). Величина Mn/Fe составила 6.3. Подстилающий слой также содержал марганец в количестве близком к поверхностному слою. Но содержание железа в нем оказалось более чем в 3 раза выше (10.5 мас. %), и поэтому величина Mn/Fe уменьшилась до 2.0. Ближе к ядру конкреции она становится еще меньше – 1.0 (слой 9.5–

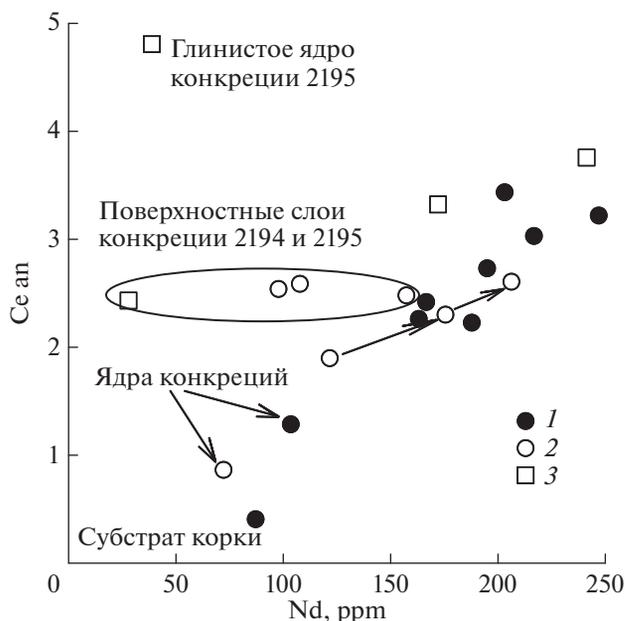
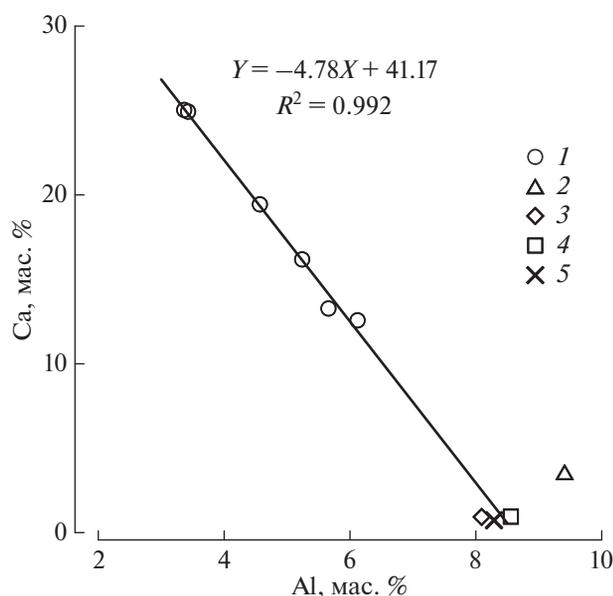


Рис. 5. Составы редкоземельных элементов в координатах Ce an–Nd в конкрециях и корке станции 2188 (1), отдельных слоях конкреций 2194 (2) и 2195 (3).  $Ce\ an = 2Ce/Ce^{PAAS}/(La/La^{PAAS} + Pr/Pr^{PAAS})$ , где PAAS – Постархейский австралийский сланец (McLennan, 1989). Стрелками показано изменение состава РЗЭ с глубиной от 3 до 21 мм в конкреции 2194, в овале выделен состав поверхностных слоев конкреций 2194 и 2195.

18 мм). В глинистом ядре конкреции содержание марганца составляет всего 2.4 мас. %, возрастает содержание алюминия (8.09 мас. %), и немного уменьшается содержание железа. Аномально высокое содержание лития отмечается в поверхностном слое конкреции, обогащенном марганцем. Этот же слой заметно обогащен Cu и Zn. Слои 2.5–9.5 и 9.5–18 мм представлены веществом типичным для конкреций, с высоким содержанием кобальта, Cu, Ni, Pb, Ce. Состав РЗЭ всех горизонтов имеет положительную аномалию церия, однако накопление трехвалентных РЗЭ в глинистом ядре и поверхностном слое заметно меньше (рис. 5), чем в других слоях конкреции. Поверхностный слой и глинистое ядро не накапливают элементы группы платины – Pt и Ir. Относительно высокое содержание палладия отмечено в ядре конкреции. Золото обнаружено только в поверхностном слое (0.5 ppb).

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Четыре пробы (глинистое ядро конкреции R2, 2194 и 2195, субстрат Fe–Mn корки) из 20 рассмотренных образцов представлены в основном алюмосиликатным глинистым материалом с примесью оксигидроксидов Mn–Fe. Эти образцы от-



**Рис. 6.** Зависимость содержаний кальция в карбонатном материале осадков от алюминия для станций 2194 и 2195 (1). Для сравнения приведены данные для Ca и Al в глинистых ядрах конкреций станций 2194 (2) и 2195 (3), а также в ядре округлой конкреции R2 (4) и субстрате корки (5) станции 2188.

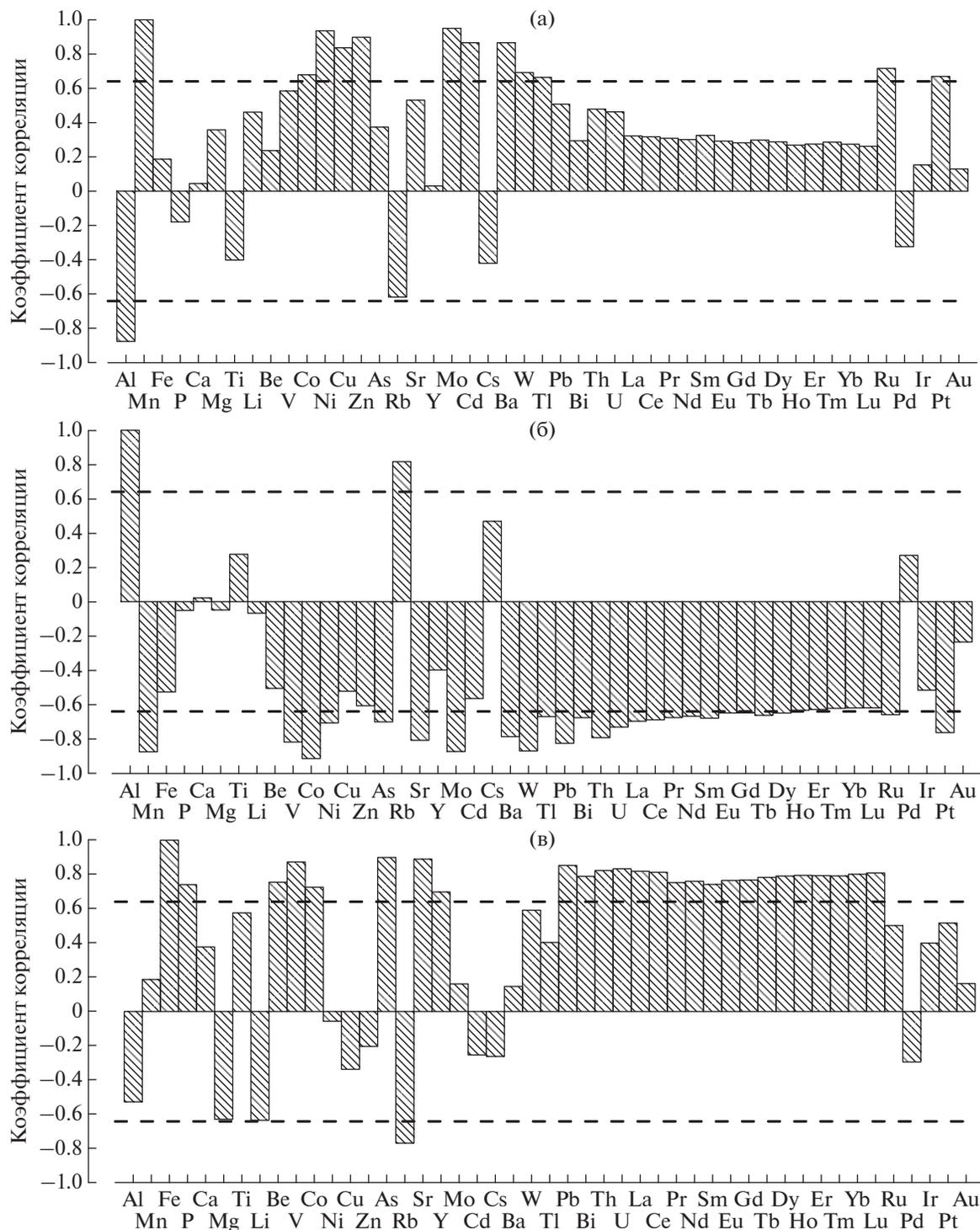
личаются высоким содержанием алюминия и минеральным составом, где преобладают глинистые минералы и цеолиты (табл. 2, 4, 5 и рис. 4). Для состава оксигидроксидов Mn–Fe не характерны высокие содержания алюминия. Глинистое вещество ядерных частей конкреции и субстрата корки с примесью оксигидроксидного материала по своему составу близко к вмещающим осадкам станций 2194 и 2195 в Капской котловине (рис. 4). Оно отличается от осадков либо повышенными содержаниями алюминия, как в субстрате корки станции 2188, либо железа и марганца, как в ядерной части конкреций станций 2188 (образец R2), 2194 и 2195. Осадки станции 2194 имеют переменное количество карбоната кальция, которое растет с глубиной осадка, достигая 62.3 мас. % на глубине 12–15 см (табл. 3). При одинаковой карбонатности осадков поверхностного горизонта станции 2195 и гор. 12–15 см станции 2194 они имеют также одинаковый химический состав осадков, включая микроэлементы (табл. 3). На основании нахождения близких по составу осадков на разных горизонтах станции 2194 и 2195, можно предположить, что осадки гор 12–15 см станции 2194 и 0–5 см станции 2195 накапливались в одинаковых условиях в одно и то же время. Однако скорость осадконакопления осадков станции 2194 выше, чем на станции 2195. Об этом свидетельствует и продуктивность конкреций, на станции 2195 она в 1.5 раза выше.

Глинистые ядра конкреций станций 2194 и 2195 практически не содержат карбоната кальция.

Во вмещающих конкреции карбонатных осадках содержание алюминия закономерно уменьшается с ростом содержания кальция, рассчитанного из содержания карбоната кальция как  $0.40 \times \text{CaCO}_3$  (рис. 6). Если продолжить прямую линию, которая отражает зависимость кальция карбонатов от алюминия в осадках, то окажется, что составы глинистых ядер находятся на ней в области низких содержаний кальция. В той же области находятся составы субстрата корки и конкреции R2 станции 2188. Никаких следов растворения карбонатного материала, представленного в ядрах конкреций, не найдено. Источником глинистого материала могут быть бескарбонатные илы, подстилающие карбонатные осадки, глубже 55 см, обнаруженные при отборе осадков прямооточной трубкой на станции 2194 (Свальнов и др., 2014). Они могли бы служить ядрами конкреций при размыве, например, привершинной части подводной горы (рис. 16).

В оксигидроксидном материале конкреций содержание алюминия в сумме Fe + Mn + Al обычно не превышает 13 мас. %, и только для поверхностного слоя конкреции станции 2195 эта величина достигает 18 мас. % за счет включения в ее состав материала осадков (рис. 4). Величина Mn/Fe в исследуемых оксигидроксидах Fe–Mn в конкрециях и корке варьирует в широком интервале от 0.8 в корке до 6.3 в поверхностном слое конкреции 2195. Согласно классификации (Скорнякова, 1986) конкреции с величиной Mn/Fe < 2.5 относятся к гидрогенным, с Mn/Fe > 2.5 к гидрогенно-диагенетическим, а с Mn/Fe > 4 к диагенетическим разностям. В поле гидрогенно-диагенетических конкреций расположены составы двух слоев конкреции 2194, а в поле диагенетических конкреций только внешний слой конкреции 2195 (рис. 4).

Накопление марганца в конкрециях сдвигает их состав в координатах Fe–Mn–Al к полю диагенетических конкреций (Mn/Fe > 4) (Скорнякова, 1986), скорость роста которых выше, чем гидрогенных разностей (Dymond et al., 1984). Об этом свидетельствует эмпирическая формула зависимости скорости роста конкреций от соотношения марганца и железа в их составе, например  $R$  (мм/млн лет) =  $13.8 \times [\text{Mn}]/[\text{Fe}]^2 + 0.75$  (Huh, Ku, 1984). Увеличение отношения Mn/Fe в составе оксигидроксидов является результатом увеличения потока марганца и скорости роста конкреции и, как правило, сопровождается накоплением никеля, меди и цинка (Dymond et al., 1984) (рис. 7). В то же время увеличение содержания марганца ведет к уменьшению содержания железа и элементов, поставка которых в большей степени связана с гидрогенным источником вещества – взвешенными оксигидроксидами железа и марганца в водной толще океанских вод. Вместе с железом



**Рис. 7.** Коэффициенты корреляции микроэлементов с Mn (а), Al (б) и Fe (в). Для микроэлементов использованы данные для 20 проб, для элементов группы платины и золота не более 15 проб. Пунктиром показаны значимые коэффициенты корреляции  $R = 0.641$  для 15 проб на уровне вероятности 99%.

обычно становятся меньше содержания редокс-чувствительных элементов — кобальта, церия, а также элементов, которые представлены катионами в степени окисления 4+ с низкой подвижностью в диагенезе (рис. 7). Окисление церия в

водной толще  $Ce^{3+}$  до  $Ce^{4+}$  приводит к появлению положительной аномалии в составе РЗЭ (рис. 5) и к его близкому поведению с торием в процессах железомарганцевого рудообразования (рис. 8). Поведение тория и церия в седиментогенезе и ди-

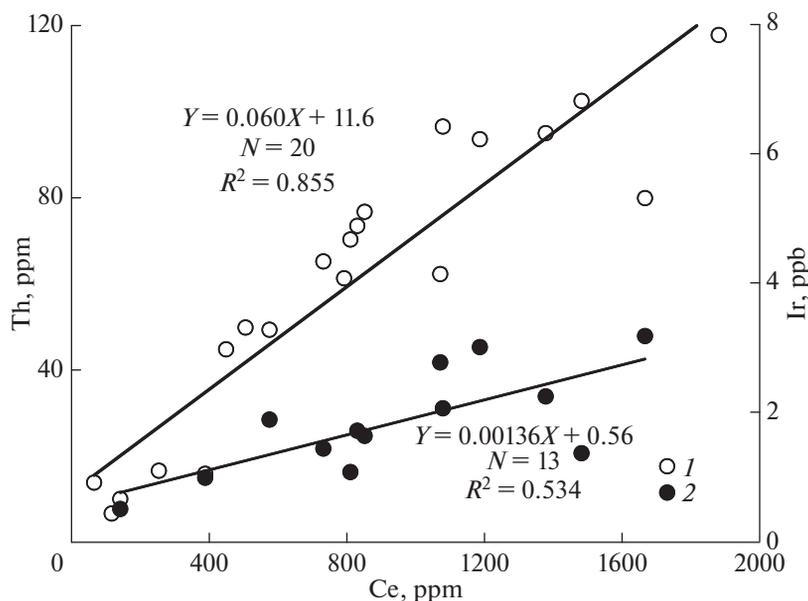


Рис. 8. Зависимость тория (1) и иридия (2) от содержания церия в конкрециях Капской котловины.

агенезе контрастно для этих мало подвижных элементов. Поэтому увеличение Mn/Fe в диагенезе от 1.3 до 4.1 в слоях 3–21 мм выше ядра конкреции 2194 (рис. 3) приводит к уменьшению содержания церия в два раза, а тория в 1.4 раза (табл. 5).

Поверхностный слой конкреции 2194 несогласно лежит на внутренних слоях. Это говорит о прекращении роста конкреции в определенный период времени ее эволюции. Произошло ее растрескивание, а затем условия вновь благоприятствовали росту конкреции. Поверхностный слой конкреции 2194 формировался одновременно в существенно различающихся окислительно-восстановительных условиях. Верхняя часть была обращена в придонную воду, боковая находилась у поверхности осадка, нижняя часть была погружена в осадок. Наименее окислительные условия сложились в осадке, что, вероятно, связано с наличием органического вещества в осадках (табл.3). Нижняя часть конкреции обеднена марганцем (Mn/Fe = 1.4). Поток марганца из осадка в придонную воду привел к его осаждению в более окислительных условиях придонных вод на боковой поверхности конкреции (Mn/Fe = 2.8). Эта величина несколько выше, чем на верхней поверхности конкреции (2.3), где, очевидно, преобладают процессы прямого осаждения взвешенных оксигидроксидов Mn–Fe из океанских вод. Рост величины Mn/Fe на границе вода–осадок отмечен нами ранее в конкреции из провинции Клариян-Клиппертон Тихого океана (Дубинин, Успенская, 2006). Уменьшение Mn/Fe на нижней поверхности конкреции за счёт перемещения марганца из поровых вод к границе осадок–вода сопровождается пассивным накоплением мало-

подвижных в диагенезе элементов: церия, тория, висмута, трёхвалентных лантаноидов. Платиноиды (Pt, Ir, Pd) не накапливаются на нижней части поверхностного слоя конкреции 2194, которая может сформироваться только за счет аккреции (стяжения) оксигидроксидов Mn–Fe, рассеянных в осадках. Содержание ЭПГ здесь в два раза ниже, чем на верхней поверхности конкреции. Их содержание в глинистом ядре за исключением Pd еще ниже. Это прямо свидетельствует о том, что платина и иридий накапливаются в оксигидроксидных рудах океана за счет гидрогенного взвешенного вещества из океанских вод.

Аккумуляция марганца из поровых вод на поверхности конкреции не приводит к накоплению элементов группы платины. Внешний слой конкреции 2195, несмотря на высокое содержание марганца (19.5 мас. %) также обеднен платиноидами. Причина этого обеднения связана с формированием внешнего слоя за счет диагенетической поставки марганца из окружающего осадка с механическим захватом последнего. Этот слой конкреции содержит меньше Co, Ce и Th, чем подстилающий слой в конкреции на глубине 2.5–9.5 мм, но вполне сопоставимые с ним количества Ni, Cu, Zn, Mo, Cd (табл. 5). Следовательно, можно сделать вывод, что формирование диагенетических марганцевых прослоев вещества конкреций не приводит к заметному накоплению платины и иридия.

Влияние морфологических особенностей конкреций и корки на накопление платиноидов можно рассмотреть на примере рудных отложений станции 2188. Fe–Mn корка обогащена платиноидами относительно своего субстрата, пред-

ставленного филлипистом и монтмориллонитом (табл. 2). Однако содержания платиноидов в ней оказались меньше, чем в конкрециях. Максимальные содержания платиноидов (за исключением палладия) обнаружены в округлой конкреции R2 с величиной Mn/Fe около 1.1 и 1.2 (табл. 4). В конкреции R1 содержание платиноидов не отличалось от таковых в корке. В материале оксигидроксидных слоев конкреций, ядрами которых служили зубы хищных рыб, содержание платиноидов было выше, чем в корке, но ниже чем в округлой конкреции R2. Таким образом, форма конкреций не оказывает влияния на распределение платиноидов в пределах одной станции.

Различие в накоплении Pt и Pd на оксигидроксидах связано с окислением платины 2+ до 4+ после сорбции на взвешенных оксигидроксидах марганца (Maeno et al., 2016). В Атлантическом океане высокое накопление платины относительно палладия найдено в медленно растущих гидрогенных корках Канарской котловины (Marino et al., 2017). Накопление платины в конкрециях заметно ниже (Stüben et al., 1999; Cabral et al., 2009). Если основной источник платины в корках океанская вода, то более низкое накопление платины в конкрециях может быть связано с разбавляющим влиянием диагенетического источника вещества. Степень влияния диагенеза на состав Fe–Mn конкреций отражается величиной Mn/Fe. Преимущественное накопление платины на оксигидроксидах за счет процессов ее окисления может быть рассмотрено относительно палладия, чья степень окисления в океанской воде постоянна (2+). Для построения зависимости Pt/Pd от Mn/Fe в конкрециях использованы наши данные и данные из литературы, суммированные в табл. 6. Зависимость величины Pt/Pd относительно Mn/Fe имеет вид гиперболы, так как эти величины оказались обратно пропорциональны (рис. 9). Самое высокое накопление платины относительно палладия характерно для корок и гидрогенных конкреций с величиной Mn/Fe близкой к 1. С ростом величины Mn/Fe в конкрециях и усилением влияния роли диагенетического источника вещества накопление платины уменьшается, так как увеличивается скорость роста этих отложений (Dumont et al., 1984). Подобная зависимость характерна для величины Co/Ni от Mn/Fe (рис. 9). Оксидативное преимущественное накопление кобальта относительно никеля также постепенно уменьшается с ростом Mn/Fe. Причины такого поведения величины Co/Ni, обусловлены как накоплением кобальта относительно никеля в процессах седиментогенеза, так и накоплением никеля в структурах минералов марганца в диагенезе. Поскольку Pd не накапливается в конкрециях, то оксидативная сорбция платины  $Pt^{2+}$  до  $Pt^{4+}$  формирует положительную аномалию Pt на взвешенном материале оксигидроксидами только в седименто-

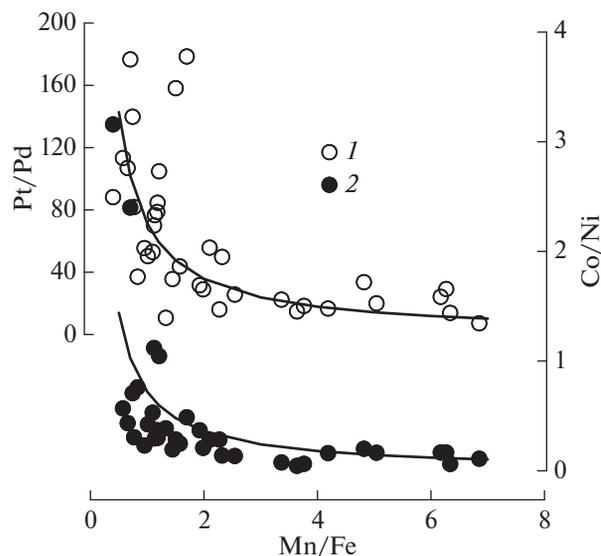


Рис. 9. Зависимость величины Pt/Pd (1) и Co/Ni (2) от Mn/Fe в Fe–Mn конкрециях. Построено по данным табл. 6.

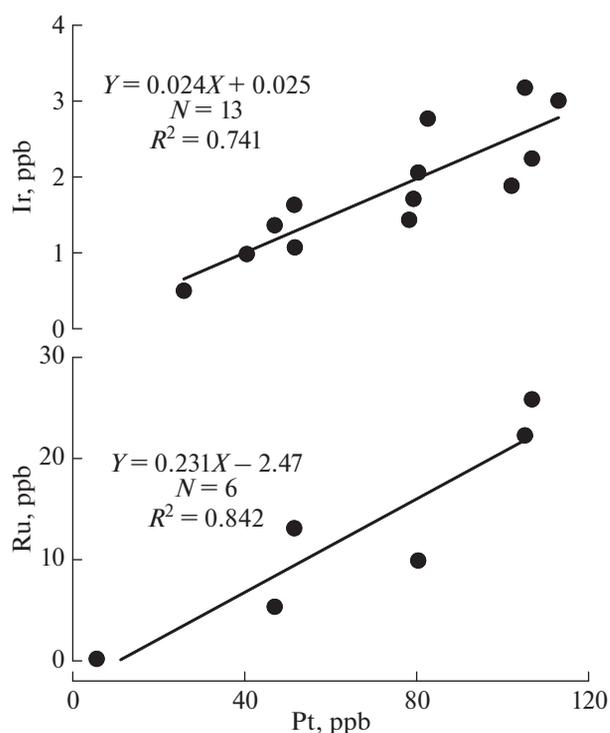


Рис. 10. Зависимость содержания иридия и рутения от содержания платины в железомарганцевых конкрециях Капской котловины.

генезе. В диагенезе она заметно уменьшается (рис. 9).

Другие элементы группы платины — иридий и рутений — ведут себя подобно платине, хотя количество полученных данных для рутения не велико (рис. 10). В окисленных океанских водах

Таблица 6. Накопление платины относительно палладия в образцах железомарганцевых конкреций Мирового океана

Образец	Mn, мас. %	Fe, мас. %	Co, ppm	Ni, ppm	Pt, ppb	Pd, ppb	Mn/Fe	Co/Ni	Pt/Pd	Источник
ООРЕ601	23.16	12.0	3100	8400	190	6	1.92	0.37	32	Berkovitz et al., 1991
ООРЕ602	27.18	6.5	2200	13700	100	6	4.19	0.16	17	
ООРЕ603	19.49	17.4	4700	4200	210	3	1.12	1.12	70	
NOD-A-1	18.51	10.9	3100	6360	482	2.7	1.70	0.49	179	Berezhnaya, Dubinin, 2017
NOD-P-1	29.30	5.8	2200	13400	106	5.3	5.04	0.16	20	
JMn-1	25.63	10.1	1700	12632	41	1.6	2.54	0.13	26	Plessen, Erzinger, 1998
GSPN-2	24.7	10.87	2900	10200	111	6.9	2.27	0.28	16	Xiaolin et al., 1996
GSPN-3	32.2	4.70	1700	15500	59.8	8.3	6.85	0.11	7	
1536_0	17.8	15.7	2048	6940	161	2.1	1.13	0.30	77	Bereznaya et al., 2018
1536_418	19.7	13.1	2181	7665	174	1.1	1.50	0.28	158	
1541_0	18.6	15.7	1617	5403	110	1.3	1.18	0.30	85	
1541_83	9.3	23.5	1096	347	247	2.8	0.40	3.16	88	
367KD	16.73	22.53	1520	2149	83.9	0.6	0.74	0.71	140	
44.8	10.18	17.79	1220	2147	272	2.4	0.57	0.57	113	Cabral et al., 2009
57KD	14.19	18.48	1610	5275	262	3.2	0.77	0.31	82	
13KD	19.38	16.02	3910	3739	262	2.5	1.21	1.05	105	
77DR01I	11.82	16.83	2930	1221	106	0.6	0.70	2.40	177	
14GBH	29.02	6.02	2030	10137	77.3	2.3	4.82	0.20	34	
14GBH	30.95	4.94	1660	10016	75.9	2.6	6.27	0.17	29	
189GBH	31.55	5.11	1810	10891	84.7	3.5	6.17	0.17	24	
89BG	29.12	8.00	496	11092	69.7	4.7	3.64	0.04	15	
158KD	27.19	8.08	859	11370	103	4.6	3.37	0.08	22	
194KG	29.79	7.92	724	11450	86.3	4.7	3.76	0.06	18	
ZJ86	14.19	14.92	831	3613	177.5	3.2	0.95	0.23	55	Guan et al., 2017
STD275	10.00	15.25	1195	2750	201	1.88	0.66	0.43	107	
HYD104	24.97	11.89	1170	4150	153.9	2.76	2.10	0.28	56	
2188_R1	16.6	10.5	1296	5233	52	1.2	1.57	0.25	44	Настоящая работа
2188_R2	16.9	14.4	1556	4197	107	1.4	1.18	0.37	79	Berezhnaya et al., 2018
2188_R2	14.2	13.0	1573	2969	105	2.0	1.09	0.53	53	
2188_Th4	13.9	13.7	1324	3127	80	1.6	1.01	0.42	50	
2188_Cr	13.5	16.3	1538	2022	47	1.3	0.83	0.76	37	
2194	17.0	11.8	1046	5384	52	1.4	1.44	0.19	36	Настоящая работа
2194	20.1	8.6	948	6829	102	2.0	2.32	0.14	50	
2194	12.9	9.7	1266	3274	83	7.7	1.33	0.39	11	
2195	19.5	3.1	347	5635	26	1.9	6.34	0.06	14	
2195	20.8	10.5	1514	7268	113	3.9	1.99	0.21	29	

иридий и рутений могут быть представлены в двух степенях окисления 3+ и 4+ (Anbar et al., 1996; Goldberg, Koide, 1990). Исходя из этого, можно полагать, что их поведение будет близко к поведению церия в океанской воде, который также может находиться в степени окисления 3+ и 4+. Зависимость между содержанием церия и иридия в конкрециях Капской котловины показана на рис. 8, из которой видно, что связь между элементами статистически значима.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено исследование содержания элементов платиновой группы (Pt, Ir, Pd, Ru) и золота в Fe–Mn конкрециях в зависимости от морфологии конкреций и в их отдельных слоях. Все образцы конкреций были отобраны в Капской котловине Атлантического океана. В результате исследования показано, что золото не накапливается в оксигидроксидных отложениях океанов. Платиноиды накапливаются в конкрециях в меньшей степени в сравнении с Fe–Mn корками пелагиали океанов (Hein et al., 2013).

Послойный анализ конкреций и корки показал, что элементы группы платины накапливаются в железомарганцевых оксигидроксидных слоях относительно глинистых ядер и субстрата корки. Элементы группы платины концентрируются в процессах сорбции на взвешенных оксигидроксидах Fe и Mn, и в меньшей степени в процессах окислительной аккреции распределенных в осадках оксигидроксидов железа и марганца. Впервые проведено сравнение накопления платиноидов в этих двух процессах на примере конкреции 2194. Платиноиды были определены на верхней поверхности конкреции, обращенной в придонную воду, и нижней поверхности, обращенной в осадок. Поставка марганца из вмещающего осадка в процессах субокислительного диагенеза на поверхностный слой конкреции 2195 приводит к накоплению платины и иридия, однако степень этого накопления заметно меньше, чем в процессах накопления водородными оксигидроксидами Fe и Mn и в ходе аккреции оксигидроксидов Fe–Mn осадка. Накопление платиноидов в различных морфологических типах железомарганцевых образований в пределах одной станции существенно не различается.

Причиной преимущественного накопления платины в конкрециях являются процессы оксидативной сорбции на оксигидроксидах марганца (Maeno et al., 2016), что подтверждается значимой связью между марганцем и платиной в изученных образцах. С увеличением содержания церия в конкрециях растет содержание платины, иридия и рутения, что позволяет утверждать, что природа обогащения конкреций платиноидами имеет преимущественно водородный источник — взве-

шенные оксигидроксиды марганца и железа. Более низкое содержание платиноидов в конкрециях относительно корок связано с частичным формированием конкреций в результате окислительного и субокислительного диагенеза. Величина Pt/Pd отражает преимущественное накопление платины относительно палладия за счет оксидативной сорбции платины из океанской воды. Поскольку обогащение марганцем конкреций в диагенезе сопровождается увеличением Mn/Fe и их скорости роста, то отношение Pt/Pd заметно снижается и ведет себя подобно величине Co/Ni.

*Работа выполнена в рамках госзадания № 0149-2019-0005 и при поддержке гранта РФФИ № 17-05-00339 (в части выполнения аналитических работ).*

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Батурин Г.Н., Коноплева Е.В., Дубинчук В.Т., Мельников М.Е. (2005) Платина и золото в железомарганцевых корках Тихого океана. *Океанология*. **45**(2), 286–294.
- Дубинин А.В., Успенская Т.Ю. (2006) Геохимия и особенности процесса марганцевого рудообразования в осадках биопродуктивных зон океана. *Литология и полезные ископаемые*. (1), 3–18.
- Дубинин А.В., Кузнецов А.Б., Римская-Корсакова М.Н., Сафин Т.Х. (2018) Изотопный состав Nd и Sr в эмали зубов из Fe–Mn конкреций Капской котловины: возраст и источники вещества. *Геохимия*. (12), 1173–1184.
- Dubinina A.V., Kuznetsov A.B., Rimskaia-Korsakova M.N., Safin T.K. (2018) Nd and Sr Isotope Composition in the Tooth Enamel from Fe–Mn Nodules of the Cape Basin (Atlantic Ocean): Age and Sources. *Geochem. Int.* **56**(12), 1209–1219.
- Свальнов В.Н., Дмитренко О.Б., Казарина Е.Д., Бережная Е.Д. (2014) Седиментация в Ангольской и Капской котловинах в четвертичный период. *Литология и полезные ископаемые*. (4), 295–305.
- Скорнякова Н.С. (1986). *Локальные вариации полей железо-марганцевых конкреций. Железо-марганцевые конкреции центральной части Тихого океана*. М.: Наука, 109–185.
- Anbar A.D., Wasserburg G.J., Papanastassiou D.A., Anderson P.S. (1996) Iridium in natural waters. *Science*. **273**, 1524–1528.
- Berezhnaya E.D., Dubinin A.V. (2017) Determination of platinum group elements and gold in ferromanganese nodule reference samples. *Geostand. Geoanalytical Res.* **41**(1), 137–145.
- Berezhnaya E., Dubinin A., Rimskaia-Korsakova M., Safin T. (2018) Accumulation of platinum group elements in hydrogenous Fe–Mn crust and nodules from the Southern Atlantic Ocean. *Minerals*. **8**(7), 275.
- Berkovitz L.A., Obolyaninova V.G., Parshin A.K., Romanovskaya A.R. (1991) A system of sediment reference samples. *Geostandards Newsletters*. **15**(1), 85–109.
- Bertine K.K., Koide M., Goldberg E.D. (1993) Aspects of rhodium marine chemistry. *Mar. Chem.* **42**, 199–210.
- Byrne R.H. (2002) Inorganic speciation of dissolved elements in seawater: the influence of pH on concentration ratios. *Geochem. Transactions*. **3**(2), 11–16.

- Cabral A.R., Sattler C.-D., Lehmann B., Tsikos H. (2009) Geochemistry of some marine Fe-Mn nodules and crusts with respect to Pt contents. *Resource Geology*. **59**(4), 400-406.
- Colodner D.C., Boyle E.A., Edmond J.M. (1993) Determination of rhenium and platinum in natural waters and sediments, and iridium in sediments by flow injection isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry. *Anal. Chem.* **65**(10), 1419-1425.
- Colodner D.C., Boyle E.A., Edmond J.M., Thomson J. (1992) Post-depositional mobility of platinum, iridium and rhenium in marine sediments. *Nature*. **358**(6385), 402-404.
- Dymond J., Lyle M., Finney B., Piper D.Z., Murphy K., Conard R., Pisiás N. (1984) Ferromanganese nodules from MANOP Site H, S, and R – control of mineralogical and chemical composition by multiple accretionary processes. *Geochim. Cosmochim. acta.* **48**(5), 931-949.
- Falkner K.K., Edmond J.M. (1990) Gold in seawater. *Earth Planet. Sci. Lett.* **98**(2), 208-221.
- Fischer L., Smith G., Hanna S., Bruland K.W. (2018) Ultra-trace analysis of silver and platinum in seawater by ICP-SFMS after offline matrix separation and pre-concentration. *Marine Chem.* 199, 44-52.
- Goldberg E.D., Koide M. (1990) Understanding the marine chemistries of the platinum group metals. *Mar. Chem.* **30**, 249-257.
- Guan Y., Sun X., Ren Y., Jiang X. (2017) Mineralogy, geochemistry and genesis of the polymetallic crusts and nodules from the South China Sea. *Ore Geol. Rev.* **89**, 206-227.
- Hein J.R., Mizell K., Koschinsky A., Conrad T.A. (2013) Deep-ocean deposits as a source of critical metals for high- and green technology applications: Comparison with land-based resources. *Ore Geol. Rev.* **51**, 1-14.
- Hodge V.F., Stallard M., Koide M., Goldberg E.D. (1985) Platinum and the platinum anomaly in marine environment. *Earth Planet. Sci. Lett.* **72**(2-3), 158-162.
- Huh C., Ku T. (1984) Radiochemical observations on manganese nodules from three sedimentary environments in the north Pacific. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **48**(5), 951-963.
- Maeno M.Y., Ohashi H., Yonezu K., Miyazaki A., Okaue Y., Watanabe K., Ishida T., Tokunaga M., Yokoyama T. (2016) Sorption behavior of the Pt(II) complex anion on manganese dioxide ( $\delta$ -MnO<sub>2</sub>): a model reaction to elucidate the mechanism by which Pt is concentrated into a marine ferromanganese crust. *Miner Deposita.* **51**(2), 211-218
- Marino E., Gonzalez F.J., Somoza L., Lunar R., Ortega L., Vazquez J.T., Reyes J., Bellido E. (2017) Strategic and rare elements in Cretaceous-Cenozoic cobalt-rich ferromanganese crusts from seamounts in the Canary Islands Seamount Province (northeastern tropical Atlantic). *Ore Geol. Rev.* **87**, 41-61.
- McLennan S.M. (1989) Rare earth elements in sedimentary rocks: influence of provenance and sedimentary processes. In.: *Geochemistry and mineralogy of rare earth elements. Reviews in mineralogy 21* (Eds. Lipin B.R., McKay G.A), 169-200.
- Plessen, H. G., Erzinger, J. (1998) Determination of the platinum-group elements and gold in twenty rock reference materials by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) after pre-concentration by nickel sulfide fire assay. *Geostand. Geoanalytical Res.* **22**(2), 187-194.
- Ravizza G.E., Hole W. (2001) Platinum group elements and their isotopes in the ocean. *Elements of Physical Oceanography: A derivative of the Encyclopedia of Ocean Sciences*, 494-503.
- Stüben D., Glasby G.P., Eckhardt J.-D., Berner Z., Mountain B.V., Usui A. (1999) Enrichment of platinum-group elements in hydrogenous, diagenetic and hydrothermal marine manganese and iron deposits. *Explor. Mining Geol.* **87**(3-4), 233-250.
- Suzuki A., Obata H., Okubo A., Gamo T. (2014) Precise determination of dissolved platinum in seawater of the Japan Sea, Sea of Okhotsk and North Pacific Ocean. *Mar. Chem.* **166**, 114-121.
- Terashima S., Mita N., Nakao S., Ishibara S. (2002) Platinum and palladium abundances in marine sediments and their geochemical behavior in marine environments. *Bull. Geol. Surv. Japan.* **53**(11-12), 725-747.
- Xiaolin L., Chunhan T., Jieqing Z., Yimin W.A.N.G. (1996) Determination of platinum group elements in four new reference samples of marine sediments and nodules by neutron activation analysis after nickel sulphide fire assay preconcentration. *Geostand. Geoanalytical Res.* **20**(2), 263-265.