

**ЭЛЕМЕНТЫ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ В ЖЕЛЕЗОМАНГАНЦЕВЫХ КОРКАХ СЕВЕРО-ЗАПАДА ТИХОГО ОКЕАНА****О.Л. Савельева, Д.П. Савельев***Институт вулканологии и сейсмологии Дальневосточного отделения РАН,  
Петропавловск-Камчатский, Россия; e-mail: savelyev@kscnet.ru*

Поступила в редакцию 15 апреля 2024 г.

Проведено геохимическое изучение семи железоманганцевых (Fe-Mn) корок, драгированных с поверхности гайотов и приразломных зон прикамчатской акватории Тихого океана: на подводных возвышенностях в разломной зоне Стейлмейт, к западу от нее и вблизи Курило-Камчатского желоба, а также на гайотах Императорской цепи. Получены данные по содержанию элементов платиновой группы (ЭПГ) в корках. По соотношению суммы (Co+Ni+Cu) и Fe-Mn матрицы, а также по составу редкоземельных элементов изученные корки имеют характеристики, типичные для гидrogenных образований. Во всех образцах фиксируется положительная цериевая аномалия; выявлена четкая корреляция Y, La и Nd с  $P_2O_5$ . Содержание платиноидов в изученных образцах ниже, чем в Fe-Mn корках Тихого океана по опубликованным данным. Наибольшее обогащение изученных образцов выявлено по платине (60–279 мг/т), при этом ее содержание коррелирует с отношением Mn/Fe и с содержанием Ni. Источниками при накоплении платиноидов в Fe-Mn корках могут быть океанская вода, космическая пыль и подстилающие базальты. В изученных корках космические сферулы и эдафогенные частицы благородных металлов не обнаружены. Рассмотрены факторы среды, влияющие на состав Fe-Mn корок. Предложено объяснение низкого содержания платиноидов и кобальта в изученных Fe-Mn корках СЗ Тихого океана по сравнению с Главной тихоокеанской корковой зоной. Полученные данные по платиноносности Fe-Mn корок прикамчатского сегмента Тихоокеанской плиты важны для оценки влияния состава осадков субдуцирующей под Камчатку плиты на состав современных островодужных вулканитов.

**Ключевые слова:** железоманганцевые корки, элементы платиновой группы, СЗ Тихого океана.**ВВЕДЕНИЕ**

Интерес к Fe-Mn образованиям океанов вызван тем, что они являются потенциальным ресурсом Co, Ni, Cu, Tl, Te, редкоземельных элементов (РЗЭ) и других металлов, в том числе элементов платиновой группы (ЭПГ). Fe-Mn корки встречаются на подводных горах, плато и спрединговых хребтах во всех океанах. Активные исследования этих образований велись в Тихом, Атлантическом и Индийском океанах [4, 6, 17, 19, 21, 26, 28, 36, 41, 43, 44], в то время как корки на хребтах и возвышенностях в полярных океанах изучены значительно слабее [8, 11, 31, 32, 48]. Наиболее развиты Fe-Mn корки в Тихом океане, поскольку именно здесь присутствует наибольшее число подводных гор и хребтов с обнаженными участками. Корки покрывают свободные от осадка поверхности твердых пород на глубинах 400–7000 м; наиболее мощные и богатые металлами корки встречаются на

глубине 800–2500 м [30, 31, 38]. Толщина корок в центре и на западе экваториальной области Тихого океана, то есть в наиболее древней части океанского дна, достигает 250 мм [28].

По происхождению Fe-Mn корки в основном гидrogenные [30, 31], в составе некоторых из них может присутствовать гидротермальный материал [6]. Главные минералы гидrogenных корок – вернадит, асболоан и гетит [6, 30, 31]. Медленный рост гидrogenных корок (<10 мм/млн лет) и их большие удельные поверхности способствуют сорбции ими металлов из морской воды [28, 34, 44]. Наиболее мощные залежи Fe-Mn корок обычно встречаются в районах с активной гидродинамикой [39, 44]. Это внешние края вершин подводных гор и их центральные участки, осложненные вторичными формами. К ним приурочены зоны корок, наиболее обогащенных примесными элементами [3, 41].

Относительно глубоководных осадков корки обогащены всеми ЭПГ примерно в 10–50 раз, за исключением Pd, который концентрируется в меньшей степени (1–3 раза) [2]. Среднее содержание в корках Мирового океана составляет для Pt 450 мг/т, для Ir 2 мг/т, для Os 60 мг/т, для Ru 15 мг/т, для Rh 14 мг/т, для Pd 10 мг/т [5]. По другой оценке, глобальные средние содержания ЭПГ в корках такие: Pt 268 мг/т, Ir 6 мг/т, Ru 17 мг/т, Rh 15 мг/т, Pd 4 мг/т [29]. Состав Fe-Mn корок значительно варьирует в региональном и местном масштабах [31, 39]. Среднее содержание Pt в корках наиболее экономически перспективных зон Тихого океана, таких как горы Маркус-Уэйк, не превышает 700 мг/т [9, 30, 31]. Ураганные содержания Pt в корковых рудах достигают 4.5 г/т [1].

Чтобы лучше понять закономерности формирования Fe-Mn корок и учесть все процессы, влияющие на распределение и концентрации ЭПГ в них в региональном и местном масштабах, требуется огромный объем аналитических исследований. Опубликовано большое количество данных по содержанию Pt в корках и конкрециях, в то же время содержание других ЭПГ охарактеризовано в гораздо меньшей степени. Данные по некоторым областям океанов крайне бедны. Например, для Тихого океана большинство анализов ЭПГ относится к региону с наибольшими содержаниями металлов в корках – центральной и западной экваториальной Пацифике (Магеллановы горы, горы Маркус-Уэйк, Центрально-Тихоокеанская возвышенность, район Маршалловых островов). В северной части Тихого океана содержания различных ЭПГ в корках измерены в единичных пробах [8, 31, 38], поэтому любые новые данные важны для понимания закономерностей накопления этих элементов.

В данной статье мы представляем результаты геохимического изучения Fe-Mn корок, драгированных в СЗ части Тихого океана к востоку от Камчатки и к югу от Алеутской островной дуги.

#### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Железомарганцевые корки были драгированы в 2016 году в рейсе SO249 Научно-исследовательского судна (НИС) «Sonne» на подводных возвышенностях, расположенных к западу от разломной зоны (РЗ) Крузенштерн, в РЗ Стейлмейт и к западу от нее, а также на гайотах Императорской цепи (рис. 1). Для геохимического изучения были использованы семь образцов с разных точек драгирования. Мощность корок составляла 5–10 см.

Краткое описание точек отбора образцов (из рабочего отчета рейса SO249 НИС «Sonne», 2016 г.). DR59-70 – РЗ Стейлмейт (Stalemate FZ), интервал глубины драгирования – 4272–3814 м, субстрат –

темно-серые афировые вулканиты. DR63-10 – северо-восточный склон подводной горы к западу от РЗ Стейлмейт, интервал глубины драгирования – 2945–2446 м, субстрат – субафировые пироксеновые базальты. DR65-6 – юго-западный край гайота Детройт, интервал глубины драгирования – 3313–2897 м, вероятный субстрат – плагиоклаз-пироксеновые порфировые лавы. DR70-9 – гайот Ханзей Императорской цепи (Hanzei Seamount), интервал глубины драгирования – 3685–3278, субстрат – темно-серые и зеленые оливин-пироксеновые базальты. DR74-3 – гайот Сюзей Императорской цепи (Suizei Seamount), интервал глубины драгирования – 3871–3395, субстрат – зеленые диабазовые брекчии, темно-серые пироксен-плагиоклазовые базальты. DR76-12 – подводная гора в 130 км (70 морских миль) к востоку от гайота Ханзей, западнее РЗ Стейлмейт, интервал глубины драгирования – 3341–2822, субстрат – серые оливиновые базальты. DR92-11 – изолированная подводная гора к западу от разломной зоны Крузенштерн, интервал глубины драгирования – 5043–4674, субстрат – серые афировые и плагиоклаз-порфировые базальты.

Пробы весом 50–70 г были высушены, раздроблены и истерты в яшмовой ступе до пудры. Содержания основных элементов были определены рентгено-флуоресцентным методом, содержания микроэлементов (кроме ЭПГ и Re) определены методом индукционно-связанной плазмы в Институте геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН. Содержания в пробах элементов платиновой группы (Os, Ir, Ru, Rh, Pt, Pd) и Re были определены в ИГМ СО РАН методом изотопного разбавления с масс-спектрометрическим окончанием по методике [12].

Четыре из семи представленных здесь образцов – DR59-10, DR65-6, DR70-9 и DR74-3 – были ранее изучены П.Е. Михайликом с соавторами [11]. В их работе приведены описания морфологии Fe-Mn корок, определен их минеральный и химический состав (48 элементов, не включающие ЭПГ). Независимо от этих исследований мы определили химический и геохимический состав корок, дополнительно получены содержания ЭПГ в этих корках. Образцы DR63-10, DR76-12 и DR92-11 изучены впервые. Результаты анализов приведены в таблице.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные нами содержания главных и призмесных элементов согласуются с результатами [11] по прикамчатской акватории Тихого океана и дополняют их. Содержания элементов в изученных Fe-Mn корках прикамчатской акватории сравнивались с одной из основных сводок данных по тихоокеанским коркам [30]. Средние содержания Mn и Fe (13.5 и 9.1 %, соот-

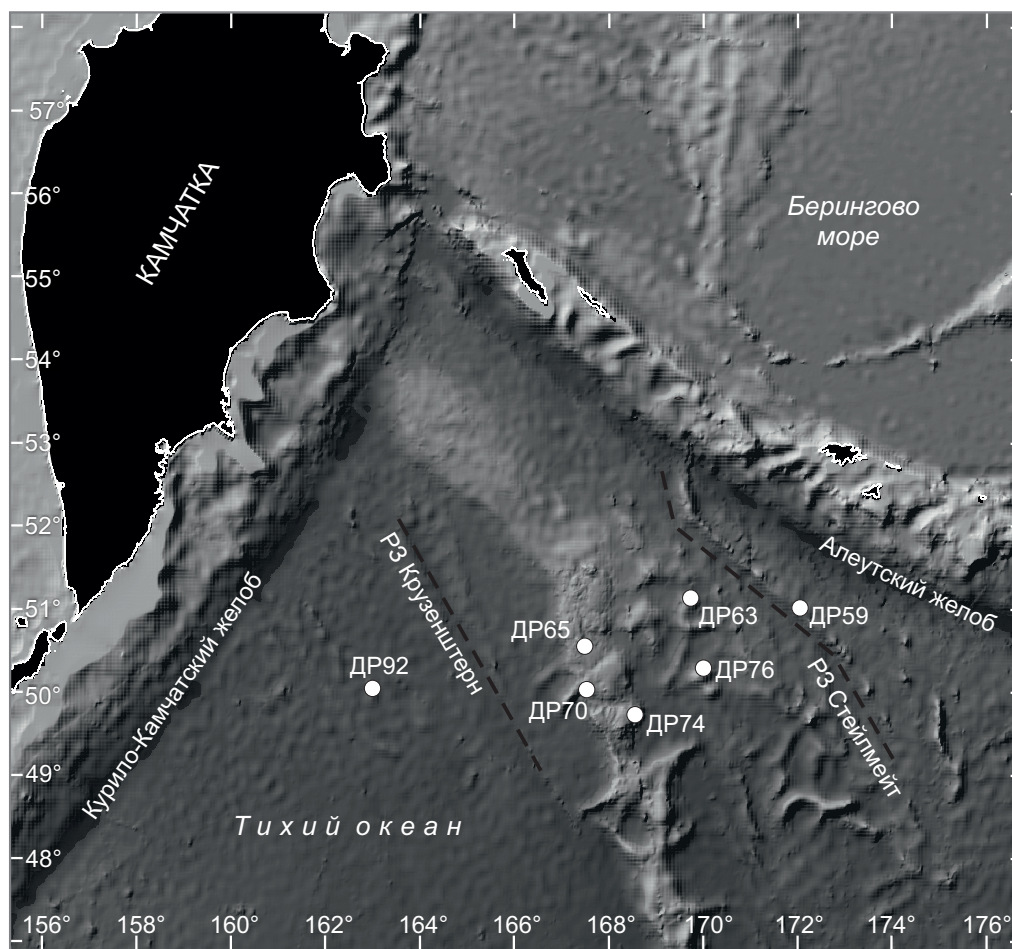


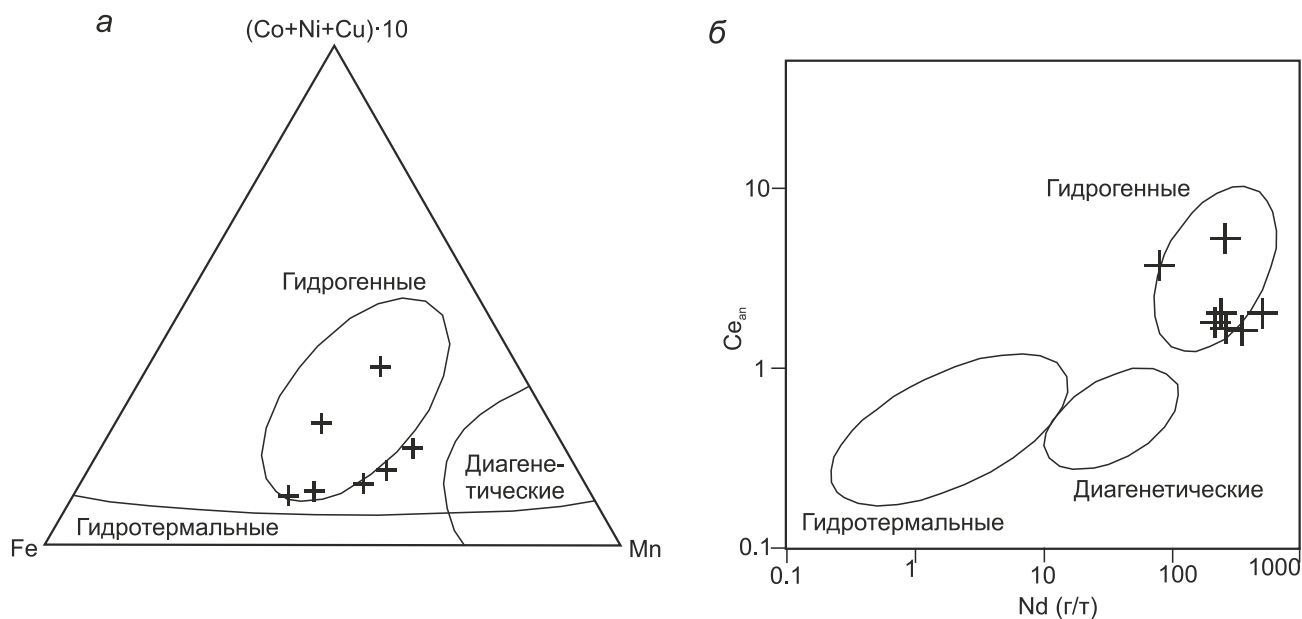
Рис. 1. Станции драгирования в рейсе SO249 НИС «Sonne», с которых получены образцы железомарганцевых корок.

ветственно) невелики по сравнению с существующими данными по Тихому океану. Средние содержания Co и Ni в наших образцах (1458 и 1925 г/т, соответственно) ниже, чем в Главной тихоокеанской корковой зоне (Pacific Prime Crust Zone – PPCZ) и немного ниже, чем в Северной Пацифике за пределами PPCZ, по [30]. Лишь в образцах DR63-10 и DR70-9 зафиксированы содержания Ni, сопоставимые со средними содержаниями в Северной Пацифике за пределами PPCZ. Среднее содержание Cu в изученных корках (1105 г/т) сходно со средними содержаниями в указанных районах Тихого океана. Немного обеднены в наших образцах содержания Mo, Zn и Pb (средние 306, 466 и 988 г/т, соответственно). Бросаются в глаза низкие содержания Ge, Ta и Tl (средние 1.78, 0.68 и 0.68 г/т, соответственно) по сравнению со средними содержаниями в Северной Пацифике (15, 3.1 и 123 г/т, соответственно). Содержания других примесных элементов, представленных в таблице, сопоставимы или немного меньше, чем в PPCZ и Северной Пацифике за ее пределами. По соотношению суммы

(Co+Ni+Cu) и Fe-Mn матрицы изученные корки имеют характеристики, типичные для гидrogenных образований (рис. 2, а). Наблюдается хорошая корреляция Pb с  $P_2O_5$  (коэффициент корреляции 0.88).

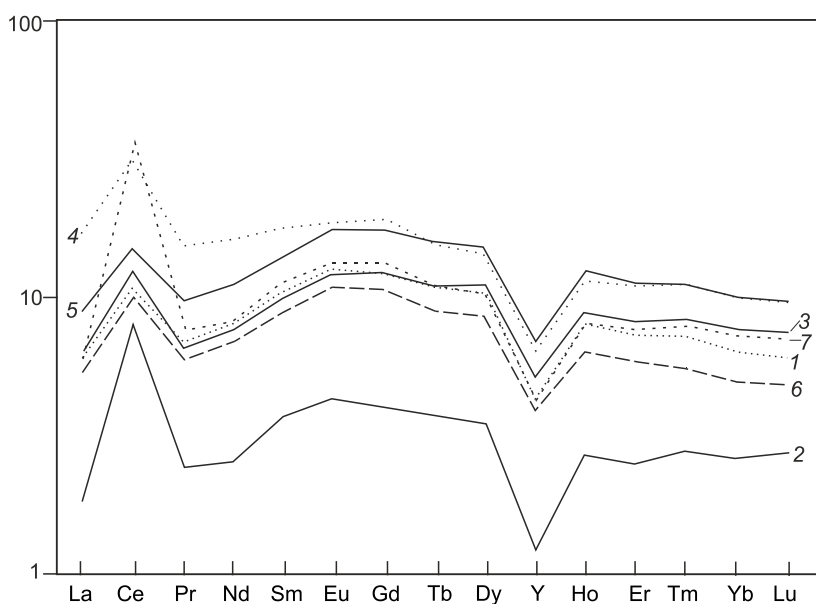
Среднее содержание суммы РЗЭ и Y в представленных корках гайотов и разломных зон составляет 2425 г/т и сходно со средними содержаниями для PPCZ (2454 г/т) и Северной Пацифики (2487 г/т по [30]). Повышенные содержания суммы РЗЭ и Y имеют образец DR70-9 (гайот Ханзей), что совпадает с данными [11], и впервые изученный образец DR92-11, отобранный к западу от РЗ Крузенштерн. Спектры РЗЭ всех образцов имеют положительную цериевую аномалию (рис. 3). Диаграмма Nd–Ce<sub>ан</sub> (рис. 2, б) подтверждает гидrogenное происхождение корок. Содержание большинства РЗЭ и иттрия коррелируют с  $P_2O_5$ , (коэффициенты корреляции  $P_2O_5$  с Y, La и Nd равны, соответственно, 0.88, 0.49 и 0.62) при этом для Ce такая корреляция отсутствует (коэффициент корреляции 0.02).

Так же как и корки других районов Мирового океана, корки из прикамчатской акватории сущест-



**Рис. 2.** Состав Fe-Mn корок гайотов и приразломных зон северо-запада Тихого океана в координатах Fe-Mn-(Co+Ni+Cu)·10 [22] и Nd-Ce<sub>an</sub> [18, 21].

$$Ce_{an} = 2Ce/Ce^{PAAS}/(La/La^{PAAS} + Pr/Pr^{PAAS}) [18].$$

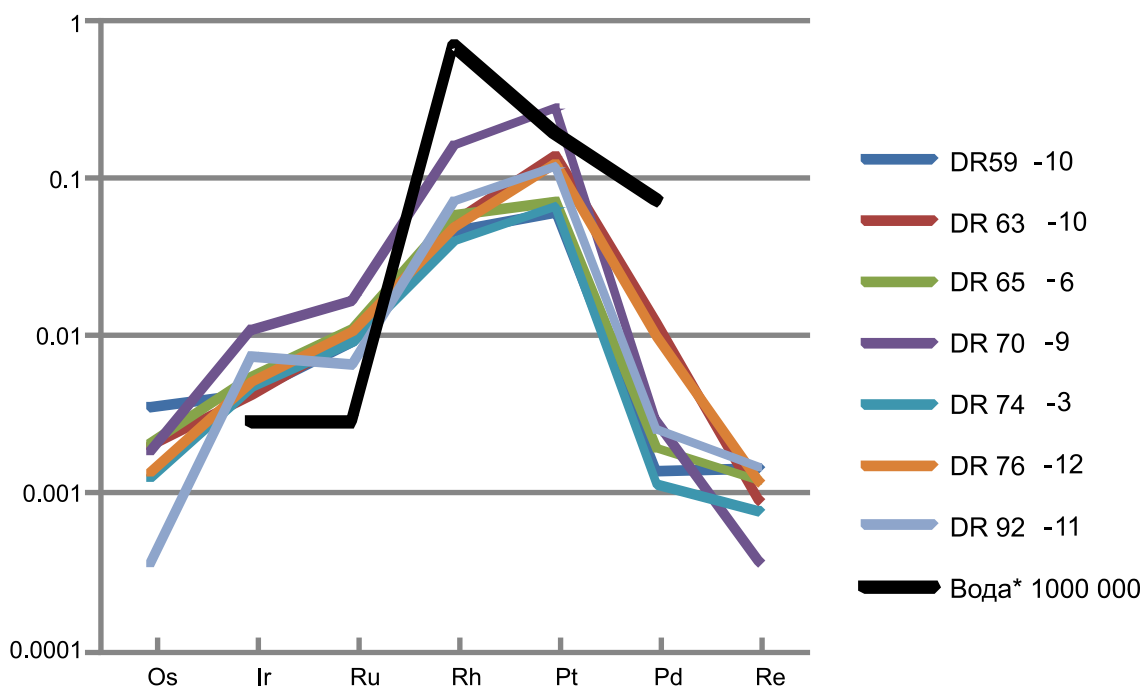


**Рис. 3.** Составы РЗЭ и Y в Fe-Mn корках.

Цифрами обозначены спектры, соответствующие номерам проб из таблицы: 1 – DR59-10, 2 – DR63-10, 3 – DR65-6, 4 – DR70-9, 5 – DR74-3, 6 – DR76-12, 7 – DR92-11. Нормализовано на PAAS [15].

венно (в десятки раз) обогащены платиной относительно глубоководных осадков. Полученное распределение ЭПГ обычно для гидрогенных Fe-Mn корок [например, 17, 21, 25] (рис. 4); оно отражает фракционирование ЭПГ при их окислительной сорбции на взвешенных оксигидроксидах Fe и Mn из морской воды [8, 17, 31]. Среднее содержание Pt в исследованных образцах составляет 121.3 мг/т. Это меньше по сравнению со средним содержанием Pt в корках PPCZ (477 мг/т) и Северной Пацифики за пределами PPCZ

(228 мг/т по [30]). Лишь в образце DR70-9 содержание Pt достигает среднего уровня по Северной Пацифике. Одной из причин более низких содержаний Pt может быть разбавление концентраций платины аллотигенным материалом, поступающим с континента, или кремнистым материалом из скелетов диатомовых водорослей [11, 32]. Подтверждением служит то, что содержание Si и Al в наших образцах составляет в среднем 10.98 и 2.78 %, соответственно, что больше, чем в Северной Пацифике (5.88 и 1.8 %, соответствен-



**Рис. 4.** Спектры распределения ЭПГ и Re в изученных Fe-Mn корках.

Нормализовано к CI хондриту [42]. Для сравнения показан спектр морской воды [29].

но, по [30]). Средние содержания Os, Ir, Ru, Rh и Pd в изученных корках составляют, соответственно, 0.85, 2.7, 7.33, 8.76 и 2.45 мг/т, также уступая содержаниям в корках указанных районов [30] и глобальным содержаниям по [5, 29]. Из ЭПГ лучше всего коррелируют между собой содержания Ir и Rh. Содержания Pt и суммарное содержание ЭПГ в корках коррелируют с Ni и с отношением Mn/Fe (рис. 5). Отсутствие корреляции Pt с Co и  $Se_{ан}$  может свидетельствовать о неоднородности источника Pt в изученных корках [8]. На полученном материале (7 образцов, драгированных с различных объектов) невозможно сделать каких-то конкретных выводов об источниках платины в корках. Непонятны также причины разброса содержаний платины – от 60 до 279 мг/т. Для корректных построений надо получить геохимические данные по выборке, на порядок большей. Один из выводов, который можно сделать более уверенно: низкие содержания платиноидов не показывают перспективность дальнейших исследований содержания ЭПГ в корках СЗ Тихого океана в практическом плане (платиноиды – как попутный компонент при добыче корок).

#### ВОЗМОЖНЫЕ МЕХАНИЗМЫ НАКОПЛЕНИЯ ЭПГ

Основным источником ЭПГ в Fe-Mn корках считается морская вода [7, 21, 30, 31, 34, 38, 40]. Платиноиды, как предполагается, поступают в океан с речным стоком, с гидротермальными растворами, с

растворимой частью выпадающей на земную поверхность космической пыли, а также выделяются в воду при гальмиролизе подстилающих корки базальтов [8]. Возможными источниками платиноидов в Fe-Mn корках могут являться микрометеориты размером от 10 мкм до 2 мм [13, 14, 26, 37, 46] и частицы благородных металлов размером в десятки микрометров, полученные при механическом разрушении базальтов [4, 16, 23]. Из микрометеоритов в корках легко определяются космогенные сферулы. Они, как правило, обогащают верхнюю часть древнего (мел-палеогенового) фосфатизированного слоя корок, находясь вместе с обломочным материалом между Fe-Mn колоннами роста [46]. Повышенная концентрация космических сферул в определенных слоях Fe-Mn корок, по-видимому, связана с перерывами в росте корок, их разрушением, механической транспортировкой обломочного материала и улавливанием сферул в неровности рельефа корок [26, 46]. Подобным образом накапливаются в корках и частицы благородных металлов из базальтов [16, 23]. Перечисленные источники ЭПГ в корках различаются по своей региональной значимости [35], что вызывает различные корреляции этих элементов в зависимости от региона [38].

В изученных в данной работе Fe-Mn корках с гайотов и разломных зон северо-западной части Тихого океана не обнаружены ни космогенные сферулы, ни частицы благородных металлов, ни явные геохи-

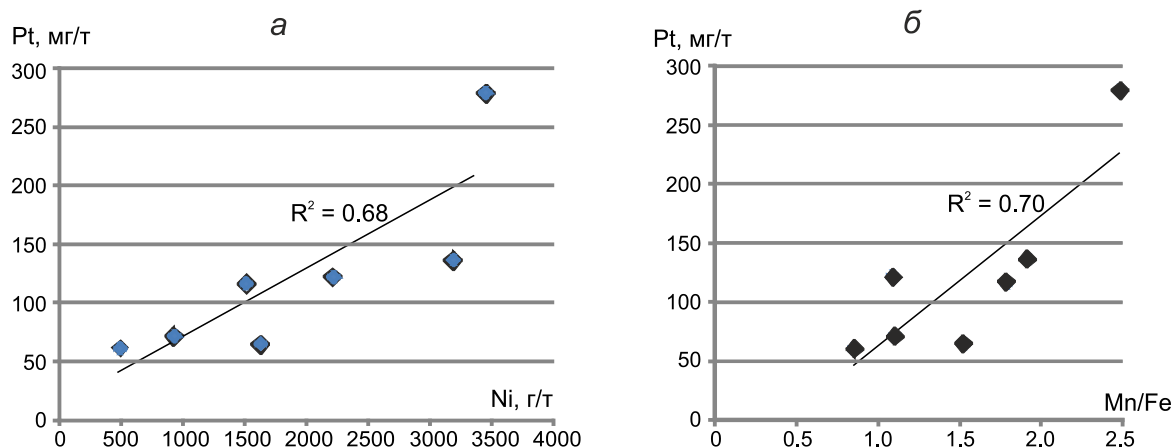


Рис. 5. Зависимость содержания платины от Ni (а) и Mn/Fe (б) в изученных Fe-Mn корках.

$R^2$  – коэффициент корреляции.

мические признаки обогащения металлов местными гидротермами или процессами гальмиролиза. Вероятнее всего, платиноиды из разных источников были обезличены в морской воде, и лишь затем были включены в состав корок. Поэтому на данном этапе исследования нет возможности определить первоначальные источники ЭПГ в изученных нами корках.

Некоторые исследователи связывают обогащение Pt в древнем слое корок с диагенетическими процессами, происходившими во время перерыва роста в зоне кислородного минимума (ЗКМ) в субокислительных условиях, одновременно с фосфатизацией корок [27, 38, 47]. Изученные нами корки не фосфатизированы (содержания фосфора 0.12–0.36 %) и не имеют признаков диагенетического перераспределения металлов.

Возможны и другие, более сложные причины невысоких содержаний Pt в корках прикамчатской акватории относительно приэкваториальных областей Тихого океана. Состав Fe-Mn корок зависит от многих взаимодействующих факторов окружающей среды, которые меняются во времени и пространстве [31, 39]. В последнее время исследователями все больше осознается роль потоков металлов, связанных с различными водными массами [19, 36, 43]. Наиболее изучено влияние апвеллингов на биопродуктивность поверхностных вод и на интенсивность и протяженность ЗКМ в промежуточных водах [28, 33, 38, 44]. Металлы выносятся апвеллингами, в том числе и связанными с подводными возвышенностями. Далее они усваиваются организмами, участвуют в биохими-

ческих процессах, концентрируются в ЗКМ и включаются в близлежащие Fe-Mn корки (как правило, в окислительной среде) [24, 43, 44, 48]. Для обогащения металлами корок важна оптимальная глубина их роста по отношению к ЗКМ [19, 20] и периодическое турбулентное перемешивание [44]. Все сказанное может быть отнесено к Pt, поскольку она может участвовать в биогенных процессах [1, 10, 19] и обладает редокс-чувствительностью [21]. Самые высокие концентрации Pt в корках встречаются непосредственно ниже ЗКМ в центральной части Тихого океана [27, 38]. Поведение других ЭПГ в ЗКМ исследовано слабо. Возможно, отсутствие сильного обогащения Pt в наших образцах связано с ростом корок в неблагоприятных условиях, например, они были быстро удалены из ЗКМ. Получение большего количества данных по коркам высоких широт Тихого и других океанов прольет свет на эту проблему.

Как уже упоминалось, одним из источников металлов, в том числе ЭПГ, в морской воде является космическая пыль. Оценки ее поступления в атмосферу и на земную поверхность (и в океан) разными методами сильно разнятся (от 5 до 270 т в день [45]). Можно предположить, что региональная изменчивость содержаний металлов в Fe-Mn корках может быть частично связана с этим источником. Зона наиболее интенсивного развития кобальт-марганцевых корок в Тихом океане (PPCZ) совпадает с зоной наиболее интенсивного поступления осадков из стратосферы, которые наиболее эффективно осаждают метеоритную пыль

*Примечание к таблице.* Содержание основных элементов определено рентгенофлуоресцентным методом, микроэлементов (кроме ЭПГ и Re) – методом индукционно-связанной плазмы (ICP-MS) в Институте геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, ЭПГ и Re – методом изотопного разбавления с масс-спектрометрическим окончанием (ИГМ СО РАН, аналитик С.В. Палесский).

Таблица. Химический состав железомарганцевых корок северо-западной части Тихого океана (оксиды и ппп – в мас. %, микроэлементы – в г/т, ЭПГ и Re – в мг/т).

|                                | DR59-10 | DR63-10 | DR65-6 | DR70-9 | DR74-3 | DR76-12 | DR92-11 | Среднее |
|--------------------------------|---------|---------|--------|--------|--------|---------|---------|---------|
| SiO <sub>2</sub>               | 29.16   | 35.32   | 23.57  | 8.42   | 15.77  | 29.55   | 22.94   | 23.53   |
| TiO <sub>2</sub>               | 1.20    | 0.89    | 1.48   | 1.74   | 1.27   | 1.30    | 2.48    | 1.48    |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 5.96    | 9.02    | 5.06   | 2.04   | 3.13   | 5.44    | 6.07    | 5.25    |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 29.97   | 16.23   | 30.27  | 25.90  | 30.64  | 26.07   | 22.59   | 25.95   |
| MnO <sub>2</sub>               | 14.14   | 17.23   | 18.47  | 35.64  | 25.90  | 15.71   | 22.36   | 14.14   |
| CaO                            | 2.12    | 1.10    | 2.44   | 3.68   | 2.90   | 1.61    | 2.59    | 2.35    |
| MgO                            | 1.73    | 3.15    | 1.64   | 1.63   | 1.57   | 3.10    | 1.90    | 2.10    |
| Na <sub>2</sub> O              | 2.99    | 2.89    | 2.45   | 1.97   | 2.19   | 2.32    | 2.52    | 2.48    |
| K <sub>2</sub> O               | 0.93    | 1.67    | 0.87   | 0.62   | 0.66   | 1.37    | 1.47    | 1.08    |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0.67    | 0.28    | 0.73   | 0.78   | 0.82   | 0.52    | 0.45    | 0.61    |
| ппп                            | 12.88   | 11.96   | 14.43  | 20.39  | 17.85  | 13.13   | 16.00   | 15.23   |
| Сумма                          | 101.76  | 99.74   | 101.42 | 102.81 | 102.70 | 100.11  | 101.38  | 101.76  |
| Mn/Fe                          | 0.85    | 1.92    | 1.10   | 2.49   | 1.53   | 1.09    | 1.79    | 0.85    |
| Be                             | 4.33    | 3.09    | 5.5    | 6.8    | 5.4    | 3.48    | 7.3     | 5.1     |
| Ti                             | 5855    | 4236    | 6456   | 8230   | 5572   | 6264    | 12117   | 6961    |
| V                              | 429     | 285     | 434    | 568    | 597    | 334     | 374     | 432     |
| Cr                             | 30      | 38      | 40     | 22     | 20     | 29      | 28      | 30      |
| Co                             | 1101    | 1925    | 1110   | 1943   | 1247   | 1808    | 1069    | 1458    |
| Ni                             | 501     | 3196    | 940    | 3455   | 1636   | 2227    | 1520    | 1925    |
| Cu                             | 389     | 3047    | 337    | 1094   | 476    | 1512    | 882     | 1105    |
| Zn                             | 325     | 514     | 440    | 565    | 489    | 500     | 432     | 466     |
| Ga                             | 13.1    | 38      | 13.8   | 20     | 15     | 23      | 21      | 21      |
| Ge                             | 1.90    | 1.55    | 1.60   | 1.54   | 1.73   | 2.29    | 1.84    | 1.78    |
| As                             | 236     | 64      | 249    | 276    | 290    | 149     | 130     | 199     |
| Rb                             | 16      | 28      | 12.7   | 6.4    | 7.3    | 24      | 20      | 16      |
| Sr                             | 947     | 588     | 1049   | 1555   | 1262   | 659     | 1062    | 1017    |
| Y                              | 114     | 32      | 137    | 169    | 183    | 106     | 110     | 122     |
| Zr                             | 832     | 565     | 806    | 875    | 640    | 702     | 678     | 728     |
| Nb                             | 46      | 26      | 52     | 53     | 38     | 33      | 35      | 40      |
| Mo                             | 128     | 113     | 305    | 596    | 636    | 97      | 262     | 305     |
| Sn                             | 3.58    | 3.12    | 4.35   | 8.4    | 3.58   | 7.3     | 8.2     | 5.5     |
| Ba                             | 1435    | 2385    | 1949   | 1946   | 1531   | 1787    | 2206    | 1891    |
| La                             | 232     | 70      | 239    | 655    | 336    | 204     | 233     | 281     |
| Ce                             | 877     | 637     | 1007   | 2592   | 1190   | 803     | 2901    | 1430    |
| Pr                             | 61      | 21      | 58     | 137    | 86     | 52      | 68      | 69      |
| Nd                             | 256     | 81      | 243    | 515    | 354    | 218     | 263     | 276     |
| Sm                             | 59      | 21      | 55     | 101    | 80     | 49      | 63      | 61      |
| Eu                             | 14      | 5       | 13     | 20     | 19     | 12      | 15      | 14      |
| Gd                             | 58      | 19      | 59     | 92     | 83     | 50      | 62      | 60      |
| Tb                             | 8       | 3       | 9      | 12     | 12     | 7       | 9       | 9       |
| Dy                             | 46      | 15      | 49     | 65     | 68     | 37      | 46      | 47      |
| Ho                             | 8.0     | 2.6     | 9.0    | 11.6   | 12.4   | 6.4     | 8.1     | 8.3     |
| Er                             | 21      | 7       | 24     | 32     | 33     | 17      | 22      | 22      |
| Tm                             | 2.94    | 1.10    | 3.35   | 4.42   | 4.53   | 2.20    | 3.15    | 3.1     |
| Yb                             | 18      | 7       | 22     | 28     | 28     | 14      | 20      | 20      |
| Lu                             | 2.64    | 1.16    | 3.19   | 4.13   | 4.13   | 2.04    | 3.10    | 2.9     |
| Hf                             | 15      | 11      | 16     | 13     | 10     | 13      | 14      | 13      |
| Ta                             | 0.67    | 0.62    | 0.69   | 0.84   | 0.52   | 0.50    | 0.95    | 0.68    |
| Tl                             | <ПО     | 0.93    | 0.19   | 4.19   | 1.18   | 1.06    | 1.32    | 1.48    |
| Pb                             | 900     | 451     | 1150   | 1457   | 1312   | 824     | 824     | 988     |
| Th                             | 60      | 17      | 32     | 122    | 39     | 29      | 46      | 49      |
| U                              | 6.7     | 3.97    | 8.2    | 13.3   | 10.4   | 4.61    | 10.4    | 8.2     |
| Os                             | 1.70    | 0.97    | 0.98   | 0.90   | 0.60   | 0.66    | 0.18    | 0.86    |
| Ir                             | 1.93    | 1.88    | 2.43   | 4.96   | 2.08   | 2.23    | 3.37    | 2.7     |
| Ru                             | 6.26    | 6.77    | 7.74   | 12.0   | 6.40   | 7.46    | 4.63    | 7.3     |
| Rh                             | 5.89    | 6.58    | 7.61   | 20.6   | 5.14   | 6.28    | 9.23    | 8.8     |
| Pt                             | 60.4    | 136.2   | 71.2   | 279.2  | 64.4   | 121.7   | 115.8   | 121     |
| Pd                             | 0.77    | 6.54    | 1.02   | 1.54   | 0.63   | 5.32    | 1.34    | 2.45    |
| Re                             | 0.058   | 0.037   | 0.048  | 0.015  | 0.030  | 0.047   | 0.057   | 0.042   |

нанометрового размера [45]. Меловой возраст океанической коры и гайотов в прикамчатской акватории сходен с таковыми для PPCZ. Более низкие содержания платиноидов в изученных нами корках могут быть связаны со слабым влиянием космогенного источника в этом регионе из-за менее интенсивного потока осадков из стратосферы. Косвенным свидетельством в пользу этой модели может служить отсутствие космогенных сферул в изученных нами корках, в отличие от обилия сферул (в том числе с платиноидами) в корках Магеллановых гор [14].

Тихоокеанская плита, осложненная разломными зонами и подводными горами, погружается в Курило-Камчатскую зону субдукции. Fe-Mn корки имеют незначительную мощность по сравнению с общей мощностью субдуцирующей плиты (примерно 1:100 000), поэтому повышенные содержания ЭПГ в корках не могут повлиять на общий баланс этих элементов в зоне субдукции. Однако высокие концентрации ЭПГ, локализованные в небольшом объеме, в случае плавления субдуцирующих осадков и неполной гомогенизации расплавов, поступивших из разных источников, могут быть зафиксированы в составе отдельных вулканических центров. Поэтому полученные данные по платиноносности Fe-Mn корок прикамчатского сегмента Тихоокеанской плиты важны для оценки влияния состава осадков субдуцирующей под Камчатку плиты на состав современных островодужных вулканитов.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены новые данные по составу Fe-Mn корок на подводных возвышенностях в разломной зоне Стейлмейт, к западу от нее и между Курило-Камчатским желобом и РЗ Крузенштерн, а также на гайотах Императорской цепи. По содержанию примесных металлов и редкоземельных элементов установлен гидрогенный характер корок, во всех образцах фиксируется положительная цериевая аномалия; выявлена четкая корреляция Y, La, и Nd с  $P_2O_5$ . Содержания платиноидов в изученных образцах несколько ниже по сравнению с таковыми для корок и конкреций других районов Тихого океана. Корки прикамчатской акватории наиболее обогащены платиной (до 279 мг/т), при этом ее содержание коррелирует с отношением Mn/Fe и с содержанием Ni.

Основным источником ЭПГ в Fe-Mn корках является морская вода. Свидетельства других возможных источников – микрометеоритов и подстилающих вулканических пород – в изученных нами корках не зафиксированы. Высказано предположение, что поступление ЭПГ в океан с космической пылью неравномерно и зависит от интенсивности водных осадков из стратосферы в том или ином районе. Эта модель

может служить объяснением, почему в Fe-Mn корках северо-запада Тихого океана не найдено космогенных сферул, и они значительно меньше обогащены кобальтом и платиноидами по сравнению с корками Главной тихоокеанской корковой зоны.

Интенсивное (в 100 и более раз) обогащение Fe-Mn корок некоторыми платиноидами, несмотря на их небольшую мощность по сравнению с общей мощностью океанической коры, может иметь влияние на содержание ЭПГ в некоторых островодужных вулканитах.

Образцы для исследования были собраны во время рейса SO249 НИС «Sonne» в рамках проекта «БЕРИНГ» при финансовой поддержке Министерства образования и науки ФРГ.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 23-27-00068, <https://rscf.ru/project/23-27-00068/>.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аникеева Л.И., Андреев С.И., Александров П.А., Казакова В.Е. Кобальтобогатые корки Мирового океана: геохимия, генезис, распространение // Разведка и охрана недр. 2005. № 1. С. 47–54.
2. Асавин А.М., Аникеева Л.И., Казакова В.А., Андреев С.И., Сапожников Д.А., Рощина И.А., Когарко Л.Н. Распределение редких элементов и платиноидов в слоистых железомарганцевых корках // Геохимия. 2008. № 12. С. 1251–1279.
3. Асавин А.М., Кубракова И.В., Мельников М.Е., Тютюнник О.А., Чесалова Е.И. Геохимическая зональность железомарганцевых корок гайота Ита-Майтай // Геохимия. 2010. № 5. С. 451–474.
4. Батурин Г.Н., Коноплева Е.В., Дубинчук В.Т., Мельников М.Е. Платина и золото в железомарганцевых корках Тихого океана // Океанология. 2005. Т. 45, № 2. С. 286–294.
5. Батурин Г.Н., Колесов Г.М. Благородные металлы в Fe-Mn и фосфатных отложениях океана // Материалы XVIII Международной научной конференции (Школы) по морской геологии. Москва, 16–20 ноября 2009 г. С. 232–235.
6. Батурин Г.Н., Дубинчук В.Т. О минералогии и геохимии железомарганцевых корок Атлантического океана // Геохимия. 2011. № 6. С. 605–621.
7. Бережная Е.Д., Дубинин А.В. Элементы платиновой группы и золото в стандартном образце железомарганцевой конкреции NOD-A-1 // Геохимия. 2017. №2. С. 186–193.
8. Бережная Е.Д., Дубинин А.В., Золотина Е.Н., Михайлик Е.В. Геохимия элементов группы платины в железомарганцевой корке гайота Детройт, Тихий океан // Океанология. 2021. Т. 61, № 1. С. 106–115.
9. Волохин Ю.Г., Мельников М.Е., Школьник Э.Л., Васильев Б.И., Говоров И.Н., Хершберг Л.Б., Задорнов М.М., Батурин Г.Н., Мечетин А.В., Чудаев О.В., Денисова Т.А., Михайлик Е.В., Коновалов Ю.И., Евланов Ю.Б., Мальяренко А.Н., Тарарин И.А., Говоров Г.И., Симаненко В.П., Мартынов Ю.А., Панченко И.В., Дмитриев Ю.И., Голубева Э.Д., Съедин В.Т., Бирюлина М.Г., Бурикова И.А., Герасимова Г.Н., Киселев В.В., Плетнев С.П., Попова Т.В., Октябрьский Р.А., Сенькова Т.В. Гайоты Западной Пацифики

- и их рудоносность. М.: Наука, 1995. 368 с.
10. Кубракова И.В., Кошсеева И.Я., Тютюнник О.А., Асавин А.М. Роль органического вещества в накоплении платины океаническими железомарганцевыми образованиями // *Геохимия*. 2010. № 7. С. 698–707.
  11. Михайлик П.Е., Ханчук А.И., Михайлик Е.В., Рашидов В.А., Савельев Д.П., Зарубина Н.В. Железомарганцевые корки Северной Пацифики // *Тихоокеан. геология*. 2023. Т. 42, № 2. С. 3–35.
  12. Палесский С.В., Николаева И.В., Козьменко О.А., Аношин Г.Н. Определение элементов платиновой группы и рения в стандартных геологических образцах изотопным разбавлением с масс-спектрометрическим окончанием // *Журнал аналитической химии*. 2009. Т. 64, № 3. С. 287–291.
  13. Савельев Д.П., Ханчук А.И., Савельева О.Л., Москалева С.В., Михайлик П.Е. Первая находка платины в космогенных сферах железомарганцевых корок (гайот Федорова, Магеллановы горы, Тихий океан) // *Докл. АН о Земле*. 2020. Т. 491, № 2. С. 15–19.
  14. Савельев Д.П., Савельева О.Л., Москалева С.В., Рашидов В.А. Состав космогенных сферул из железомарганцевых корок Магеллановых гор // *Геохимия*. 2022. Т. 67, № 5. С. 413–422. DOI: 10.31857/S0016752522050090
  15. Тейлор С.Р., Мак-Леннан С.М. Континентальная кора: ее состав и эволюция. Пер. с англ. М.: Мир, 1988. 384 с.
  16. 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.
  17. Banakar V.K., Hein J.R., Rajani R.P., Chodankar A.R. Platinum group elements and gold in ferromanganese crusts from Afanasiy-Nikitin seamount, equatorial Indian Ocean: Sources and fractionation // *Journal of earth system science*. 2007. V. 116 (1). P. 3–13.
  18. Bau M., Schmidt K., Koschinsky A., Hein J., Kuhn T., Usui A. Discriminating between different genetic types of marine ferromanganese crust and nodules based on rare earth elements and yttrium // *Chemical Geology*. 2014. N 381. P. 1–9.
  19. Benites M., Hein J.R., Mizell K., Blackburn T., Jovane L. Genesis and evolution of ferromanganese crusts from the summit of Rio Grande Rise, Southwest Atlantic Ocean // *Minerals*. 2020. V. 10, N 4. P. 349.
  20. Benites M., González J., Hein J., Marino E., Reyes J., Millo C., Jovane L. Controls on the chemical composition of ferromanganese crusts from deep-water to the summit of the Rio Grande rise, South Atlantic Ocean // *Marine Geology*. 2023. P. 107094.
  21. Berezhnaya E.D., Dubinin A.V., Rinskaya-Korsakova M.N., Safin T.H. Accumulation of Platinum Group Elements in Hydrogenous Fe–Mn Crust and Nodules from the Southern Atlantic Ocean // *Minerals*. 2018. V. 8. P. 275. doi:10.3390/min8070275
  22. Bonatti E., Kraemer T., Rydell H. Classification and genesis of submarine iron-manganese deposits // *Ferromanganese deposits on the ocean floor*. Horn D. (ed.). Washington (DC): NSF, 1972. P. 149–165.
  23. Glasby G.P. Incorporation of Transition and Platinum Group Elements (PGE) in Co-rich Mn Crusts at Afanasiy-Nikitin Seamount (AFS) in the Equatorial S Indian Ocean // *Resource Geology*. 2010. V. 60. N 2. P. 212–215. doi: 10.1111/j.1751-3928.2010.00128.x
  24. Glasby G.P., Mountain B., Vineesh T.C., Banakar V., Rajani R., Ren X. Role of hydrology in the formation of Co-rich Mn crusts from the equatorial N Pacific, equatorial S Indian Ocean and the NE Atlantic Ocean // *Resource Geology*. 2010. V. 60 (2). P. 165–177.
  25. Guan Y., Sun X., Ren Y., Jiang X. Mineralogy, geochemistry and genesis of the polymetallic crusts and nodules from the South China Sea // *Ore Geology Reviews*. 2017. V. 89. P. 206–227.
  26. Halbach P., Kriete C., Prause B., Puteanus D. Mechanisms to explain the platinum concentration in ferromanganese seamount crusts // *Chemical Geology*. 1989. V. 76 (1–2). P. 95–106. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(89\)90130-7](https://doi.org/10.1016/0009-2541(89)90130-7)
  27. Halbach P.E., Jahn A., Cherkashov G. Marine Co-rich ferromanganese crust deposits: description and formation, occurrences and distribution, estimated worldwide resources // *Deep-sea mining: Resource potential, technical and environmental considerations*. Springer International Publishing, Cham, 2017. P. 65–141. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-52557-0\\_3](https://doi.org/10.1007/978-3-319-52557-0_3)
  28. Hein J.R., Koschinsky A., Bau M., Manheim F.T., Kang J.-K., Roberts L. Cobalt-rich ferromanganese crusts in the Pacific // Cronan D.S. (ed.), *Handbook of Marine Mineral Deposits*. CRC Press, Boca Raton, Florida, 2000. P. 239–279.
  29. Hein J.R., Koschinsky A., McIntyre B. The global enrichment of platinum group elements in marine ferromanganese crusts // *Extended Abstracts, 10th International Platinum Symposium*. Geological Survey of Finland, 2005. P. 98–101.
  30. Hein J.R., Mizell K., Koschinsky A., Conrad T.A. Deep-ocean mineral deposits as a source of critical metals for high- and green-technology applications: Comparison with land-based resources // *Ore Geology Review*. 2013. V. 51. P. 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2012.12.001>
  31. Hein J.R., Koschinsky A. Deep-ocean ferromanganese crusts and nodules // Holland H.D., Turekian K.K. (eds.), second edition *Treatise on Geochemistry*. V. 13. Elsevier, Oxford, 2014. P. 273–291. <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-08-095975-7.01111-6>
  32. Hein J.R., Konstantinova N., Mikesell M., Mizell K., Fitzsimmons J.N., Lam P.J., Jensen L.T., Xiang Y., Gartman A., Cherkashov G., Hutchinson D.R., Till C.P. Arctic deep water ferromanganese-oxide deposits reflect the unique characteristics of the Arctic Ocean // *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*. 2017. V. 18. P. 3771–3800. <https://doi.org/10.1002/2017GC007186>
  33. Hodgkinson R.A., Cronan D.S. Regional and depth variability in the composition of cobalt-rich ferromanganese crusts from the SOPAC area and adjacent parts of the central equatorial Pacific // *Marine geology*. 1991. V. 98, N 2–4. P. 437–447. <https://doi.org/10.1016/j.margeo.2023.107094>
  34. Huang S., Fu Y. Enrichment Characteristics and Mechanisms of Critical Metals in Marine Fe–Mn Crusts and Nodules: A Review // *Minerals*. 2023. V. 13, N 12. P. 1532.
  35. Jacinto G.S., Van den Berg C.M.G. Different behaviour of platinum in the Indian and Pacific Oceans // *Nature*. 1989. V. 338, N 6213. P. 332–334.
  36. Josso P., Lusty P., Chenery S., Murton B. Controls on metal enrichment in ferromanganese crusts: Temporal changes in oceanic metal flux or phosphatisation? // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2021. V. 308. P. 60–74.
  37. Kosakevitch A. Présence de sphérules cosmiques ferromagnétiques dans un encroûtement polymétallique

- sous-marin de Tuamotu (Polynésie française) // Comptes rendus de l'Académie des sciences. Série 2, Mécanique, Physique, Chimie, Sciences de l'univers, Sciences de la Terre. 1987. V. 305, N 2. P. 105–108.
38. Koschinsky A., Hein J.R., Kraemer D., Foster A.L., Kuhn T., Halbach P. Platinum enrichment and phase associations in marine ferromanganese crusts and nodules based on a multi-method approach // *Chemical Geology*. 2020. V. 539. P. 119426.
  39. Lusty P.A.J., Hein J.R., Josso P. Formation and Occurrence of Ferromanganese Crusts: Earth's Storehouse for Critical Metals // *Elements*. 2018. V. 14. P. 313–318. DOI:10.2138/gselements.14.5.313
  40. Maeno M.Y., Ohashi H., Yonezu K., Miyazaki A., Okaue Y., Watanabe K., Ishida T., Tokunaga M., Yokoyama T. 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 // *Mineralium Deposita*. 2016. V. 51. P. 211–218. DOI 10.1007/s00126-015-0599-7
  41. Marino E., González F.J., Somoza L., Lunar R., Ortega L., Vázquez J.T., Reyes J., Bellido E. Strategic and rare elements in Cretaceous-Cenozoic cobalt-rich ferromanganese crusts from seamounts in the Canary Island Seamount Province (northeastern tropical Atlantic) // *Ore Geology Reviews*. 2017. V. 87. P. 41–61. doi: 10.1016/j.oregeorev.2016.10.005
  42. McDonough W.F., Sun S.-S. The composition of the Earth // *Chemical Geology*. 1995. V. 120. P. 223–253.
  43. Mizell K., Hein J.R., Lam P.J., Koppers A.A., Staudigel H. Geographic and oceanographic influences on ferromanganese crust composition along a Pacific Ocean meridional transect, <sup>14</sup>N to <sup>14</sup>S // *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*. 2020. V. 21, N 2. P. e2019GC008716.
  44. Muñíos S.B., Hein J.R., Frank M., Monteiro J.H., Gaspar L., Conrad T., Pereira H.G., Abrantes F. Deep-sea Fe–Mn crusts from the Northeast Atlantic Ocean: composition and resource considerations // *Marine georesources & geotechnology*. 2013. V. 31 (1). P. 40–70.
  45. Plane J.M.C. Cosmic dust in the earth's atmosphere // *Chemical Society Reviews*. 2012. V. 41, N 19. P. 6507–6518.
  46. Vonderhaar D.L., McMurtry G.M. A geochemical interpretation of two ferromanganese crusts from Schumann seamount in the Hawaiian Archipelago // *Atlas: Mineral Resource of the Sea Floor – Cobalt-Rich Manganese Crust*, Aoki H. (ed.). Tokai University Press, Simizu, Japan, 1990. P. 114–119.
  47. Vonderhaar D.L., McMurty G.M., Garbe-Schönberg D., Stüben D., Esser B.K. Platinum and other related element enrichment in Pacific ferromanganese crust deposits // *Marine authigenesis: From global to microbial*, SEPM Special Publication 66. Tulsa, Oklahoma: SEPM, 2000. P. 287–308.
  48. Yi L., Li Y., Mikhailik P., Qi Y., Deng C. Magnetic and geochemical scanning reveals growth history of marine ferromanganese crust on Detroit Seamount, northwest Pacific since the early Miocene // *Quaternary International*. 2023. V. 671. P. 52–61. <https://doi.org/10.1016/j.quaint.2023.08.002>

Рекомендована к печати А.И. Ханчуком

после доработки 09.04.2025 г.

принята к печати 08.07.2025 г.

## PLATINUM GROUP ELEMENTS IN FERROMANGANESE CRUSTS OF THE NORTHWEST PACIFIC OCEAN

***O.L. Savelyeva, D.P. Savelyev***

*Institute of Volcanology and Seismology, Far East Branch, Russian Academy of Sciences, Petropavlovsk-Kamchatsky, Russia; e-mail: savelyev@ksnet.ru*

A geochemical study of seven ferromanganese (Fe–Mn) crusts dredged from the surface of guyots and near-fault zones in the Kamchatka waters of the Pacific Ocean was carried out: on slopes of seamounts in the Stalemate fault zone, to the west of it and near the Kuril-Kamchatka Trench, as well as on the guyots of the Emperor Chain. Data were obtained on the content of platinum group elements (PGE) in crusts. In terms of the ratio of trace elements (Co + Ni + Cu) and Fe–Mn matrix, as well as the composition of rare earth elements, the studied crusts have characteristics typical of hydrogenous formations. All samples showed a positive cerium anomaly; a clear correlation of Y, La and Nd with P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> was revealed. The content of platinum group metals in the studied samples is lower than in the Fe–Mn crusts of the Pacific Ocean according to the published data. The studied samples exhibited the highest enrichments by platinum (60–279 ppb), with its content correlating with the Mn/Fe ratio and the Ni content. Sources of platinum group metals in Fe–Mn crusts can be ocean water, cosmic dust, and underlying basalts. No cosmic spherules and edaphogenic particles of noble metals were found in the studied crusts. Environmental factors influencing the composition of Fe–Mn crusts were considered. An explanation is proposed for the low content of platinum group metals and cobalt in the studied Fe–Mn crusts of the NW Pacific Ocean compared to the Pacific Prime Crust Zone. The obtained data on the platinum content in ferromanganese crusts of the near-Kamchatka segment of the Pacific Plate are important for assessing the influence of composition of sediments in the plate subducting under Kamchatka on the composition of present-day island-arc volcanic rocks.

**Key words:** ferromanganese crusts, platinum group elements, NW Pacific Ocean.