

РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ В ЖЕЛЕЗОМАРГАНЦЕВЫХ КОРКАХ МАГЕЛЛАНОВЫХ ГОР (ТИХИЙ ОКЕАН)

М.Е. Мельников, Т.Е. Седышева

ГНЦ ФГУПП «Южморгеология», 353461, Краснодарский край, г. Геленджик, ул. Крымская, 20, Россия

По результатам исследования методами ICP-MS и ISP-AES проведено изучение редкоземельных элементов (TR) в кобальтоносных марганцевых корках Магеллановых гор. Установлено, что концентрации TR падают с северо-запада на юго-восток цепи. Наиболее отчетливо это проявлено для цериевых земель. Для средних и тяжелых редких земель картина не так контрастна вследствие низких вариаций содержаний. Рассмотрено распределение концентраций TR в пределах рудных полей отдельных гайотов, а также по разрезу корок. Сделано предположение, что подобное распределение может быть связано с поступлением металлов не из водной толщи, а из пород субстрата.

кобальтоносные железомарганцевые корки, гайоты, Магеллановы горы, редкоземельные элементы, распределение концентраций

RARE EARTH ELEMENTS IN FERRO-MANGANESE CRUSTS FROM THE MAGELLAN MOUNTAINS (PACIFIC OCEAN)

M.E. Melnikov, T.E. Sedysheva

As a result of the survey by ICP-MS and ISP-AES techniques rare-earth elements (TR) in cobalt-bearing crusts of the Magellan Mountains were studied. It was established, that concentrations of TR elements have a tendency to decrease from the north-west to the south-east of the chain. This is manifested most distinctly in cerium earth. It is not so distinct for medium and heavy rare earths, due to low variations of their content. Distribution of TR concentrations around ore fields on some guyots, as well as along the crusts' section was considered. It was supposed that such distributional pattern can be related to supply of metals not from the water column but from the substrate rocks.

cobalt-bearing ferro-manganese crusts, guyots, the Magellan Mountains, rare-earth elements, distribution of concentrations

В последнее десятилетие резко возросла активность научных и производственных геологических организаций, связанных с поисками и разведкой твердых полезных ископаемых океанского дна. Эта деятельность контролируется Международным Органом по морскому дну, действующим в соответствии с Конвенцией ООН по морскому праву. В Международном районе в основном привлекают внимание три вида полезных ископаемых – железомарганцевые конкреции, кобальтоносные железомарганцевые корки и глубоководные полиметаллические сульфиды. На эти виды полезных ископаемых в настоящее время проводятся заявочные компании, в рамках которых заявители получают эксклюзивное право разведочной деятельности в пределах контрактного района. Целью работ является выделение эксплуатационного участка с дальнейшей разработкой месторождений на условиях, оговоренных Конвенцией. На сегодняшний день подано более 25 заявок на разные виды полезных ископаемых, и интенсивность компании продолжает нарастать. В связи с тем, что

геологоразведочная деятельность в данной области явно ориентирована на дальнейшую эксплуатацию месторождений, возросла и активность в проведении геолого-экономических оценок возможных проектов. В этом аспекте для нашего доклада важен тот факт, что многие эксперты сходятся во мнении, что эксплуатация кобальтоносных марганцевых корок не сможет быть рентабельной, если извлекать только основные компоненты, к которым относят, в первую очередь, Co, Mn и Ni. Привлечение же потенциальных попутных компонентов – Mo, TR, Cu, Pt, Te и некоторых других – может позволить достичь этой цели [6]. Нужно, конечно, сознавать, что на сегодняшний день нет, не только разработанных технологий их извлечения, но, в некоторых случаях, не ясно, с какой стороны к этой проблеме и подступить, в частности, в случае с платиной. Однако нужно начать, по крайней мере, с более подробного изучения распределения этих потенциальных компонентов на разных уровнях организации рудного вещества.

С 2000 г. по настоящее время ГНЦ «Южморгеология» в рамках подготовки Российской заявки, собран весьма значительный материал, характеризующий распределение кобальтоносных марганцевых корок как на Магеллановых горах Тихого океана в целом, так и в пределах рудных полей отдельных гайотов, рудных залежей и по разрезу самих корок (рис. 1). Использование при лабораторных исследованиях методов ICP-MS и ISP-AES, позволило проанализировать рядовые и частные пробы корок на широкий спектр редких, редкоземельных и рассеянных элементов. Частично наши результаты были опубликованы или доложены на ряде совещаний. В этом сообщении мы хотели бы остановиться на особенностях распределения редкоземельных элементов.

Корки на подводных горах залегают в виде тонких (от миллиметров до 10–12, реже – 15 см и более) покровов гидроксидов железа и марганца на обнаженных консолидированных породах. К единичным подводным горам приурочены рудные поля корок, в пределах которых обычно выделяется несколько рудных залежей [3]. В разрезе корок выделяется несколько слоев, соответствующих разным генерациям рудного вещества. Разрез корок Магеллановых гор состоит из четырех слоев: позднепалеоценового – раннеэоценового (слой I–1), средне – позднеэоценового (слой I–2), миоценового (слой II), плиоцен – четвертичного (слой III). В единичных случаях основной разрез подстилается реликтивными слоями позднепалеоценового и кампан-маастрихтского возрастов. Слои обладают индивидуальными отличительными признаками строения и состава; геологический возраст определен по составу содержащихся в них комплексов кокколитофорид и планктонных фораминифер [3, 4]. В минеральном составе корок, с небольшими вариациями, по всему разрезу преобладают Fe-вернадит и Mn-феррооксигит, при этом примесной нерудный компонент в разных слоях – различен: в двух нижних преобладают фосфаты и карбонаты, в слое II – широкий комплекс аутигенных и эдафогенных минералов (глинистые, цеолиты, полевые шпаты, пироксены и другие), в слое III – кварц.



Рис. 1. Обзорная схема района работ. Район работ выделен прямоугольником.

В составе кобальтоносных марганцевых корок выявлены концентрации более 70 химических элементов [1]. Традиционно основными компонентами корок и конкреций считаются Mn (среднее содержание в корках Магеллановых гор 21,13 %), Fe (16,28 %), Co (0,58 %), Ni (0,44 %) и Cu (0,12 %). Среди нерудных компонентов существенный вклад вносят концентрации P_2O_5 (в среднем около 3,0 %), CaO (7,0 %), SiO_2 (8,0 %), Al_2O_3 (2,5 %). Среди других элементов, включая редкие и рассеянные, выделяются редкоземельные, концентрации которых достигают промышленно значимых. Содержаниями от 1 до 10 г/т характеризуются Tb, Ho, Tm, Lu, от 10 до 100 г/т – Pr, Sm, Eu, Gd, Dy, Er, Yb, от 100 до 1000 г/т – La, Ce, Nd. Причем Ce в корках отдельных гайотов дает концентрации свыше 1 кг/т. Среднее суммарное содержание редких земель превышает 1,7 кг/т, а по отдельным гайотам может превышать 2 кг/т. Спектр распределения редких земель в корках Магеллановых гор в целом характерен для океанических железомарганцевых образований [2].

Распределение суммы редких земель в пределах Магеллановых гор проявляет устойчивое снижение их концентраций с северо-запада на юго-восток: средние содержания в корках падают почти вдвое – от 2020 г/т по гайоту Говорова на северо-западе до 1037 г/т по гайоту Бутакова на юго-востоке. Сходная картина отмечается и в распределении Ce, элемента, дающего более половины этой суммы, – от 1194 г/т на г. Ильичева до 567 на г. Бутакова. Это снижение происходит последовательно в юго-восточном направлении: 1106 г/т (г. Альба) – 981 г/т (г. Федорова) – 892 г/т (г. Ита-Май-Тай) [5].

Другие легкие редкие земли ведут себя сходным образом, с незначительными вариациями; уровень снижения концентраций с северо-запада на юго-восток существенно ниже. Так, концентрации La падают с 293 г/т на гайоте Ильичева до 194 г/т на гайоте Бутакова. Однако на западе отмечено локальное снижение концентраций в корках гайота

Гордина, а на востоке – локальное повышение на гайоте Ита-Май-Тай. Концентрации Nd снижаются последовательно, однако, в северо-западной части на фоне высоких содержаний выделяется полоса северо-восточного направления максимальных, включающая в себя гайоты Гордина и Вулканолог (рис. 2). Здесь концентрации выше 240 г/т, в то время как в противоположной части цепи (гайот Бутакова) – 164 г/т. Примерно та же ситуация с Sm: концентрации в зоне гайотов Гордина – Вулканолог свыше 51 г/т, а минимумы в пределах гайота Бутакова – 35 г/т. Однако, на юго-востоке отмечено локальное повышение в корках гайота Затонского – 46 г/т.

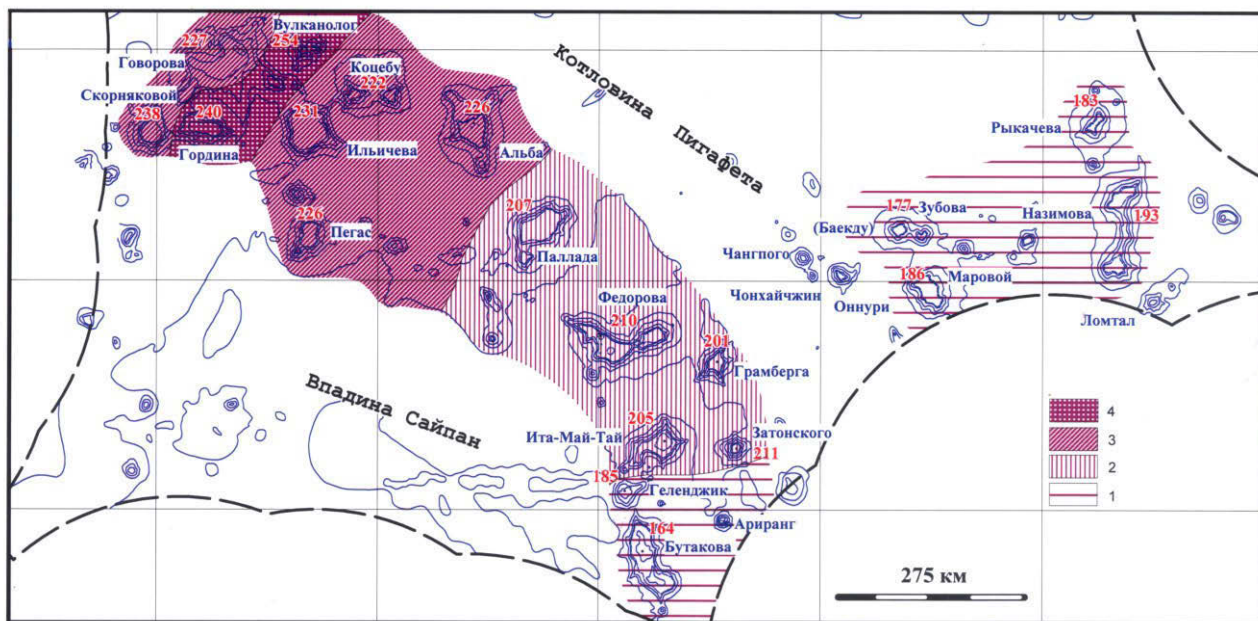


Рис. 2. Схема распределения Nd в корках гайотов Магеллановых гор.

1–4 содержание Nd в корках в г/т: 1 – менее 200, 2 – 200–220, 3 – 220–240, 4 – более 240; красные цифры – среднее содержание Nd в корках на гайоте.

Менее отчетливая картина в распределении средних и тяжелых редких земель, прежде всего – за счет низкой изменчивости концентраций. Здесь также в целом более высокие концентрации на западе, а низкие на востоке, но отмечаются и другие тенденции. Так, в корках гайота Затонского на юго-востоке все иттриевые земли дают локальное повышение, а для Eu отмечается локальная меридиональная зона повышенных значений, включающая, кроме гайота Затонского, еще и гайот Грамберга. Для Dy, напротив, отмечаются зоны локального снижения концентраций в западной части цепи на гайотах Говорова и Коцебу. Все минимумы приурочены к коркам гайота Бутакова.

Важно отметить, что для основных рудных компонентов подобные закономерности в распределении по цепи Магеллановых гор не отмечены. Для них вообще изменчивость средних содержаний по гайотам не превышает относительных 10–15 %.

Поведение Y имеет черты, сходные с TR (более высокие концентрации на западе и наименьшие на юго-востоке), но отмечаются и определенные отличия (рис. 3). Появляется элемент цикличности колебаний концентраций с запада на восток. Высокие концентрации Y

прослеживаются в пределах западного звена вплоть до гайота Альба и нарушаются лишь локальным повышением в корках гайота Ильичева до максимальных значений (277 г/т) и снижением на гайоте Вулканолог. Затем к юго-востоку концентрации существенно снижаются на гайоте Паллада и вновь возрастают в корках гайотов Федорова и Грамберга. Далее происходит последовательное снижение вплоть до минимальных на гайоте Бутакова (159 г/т).

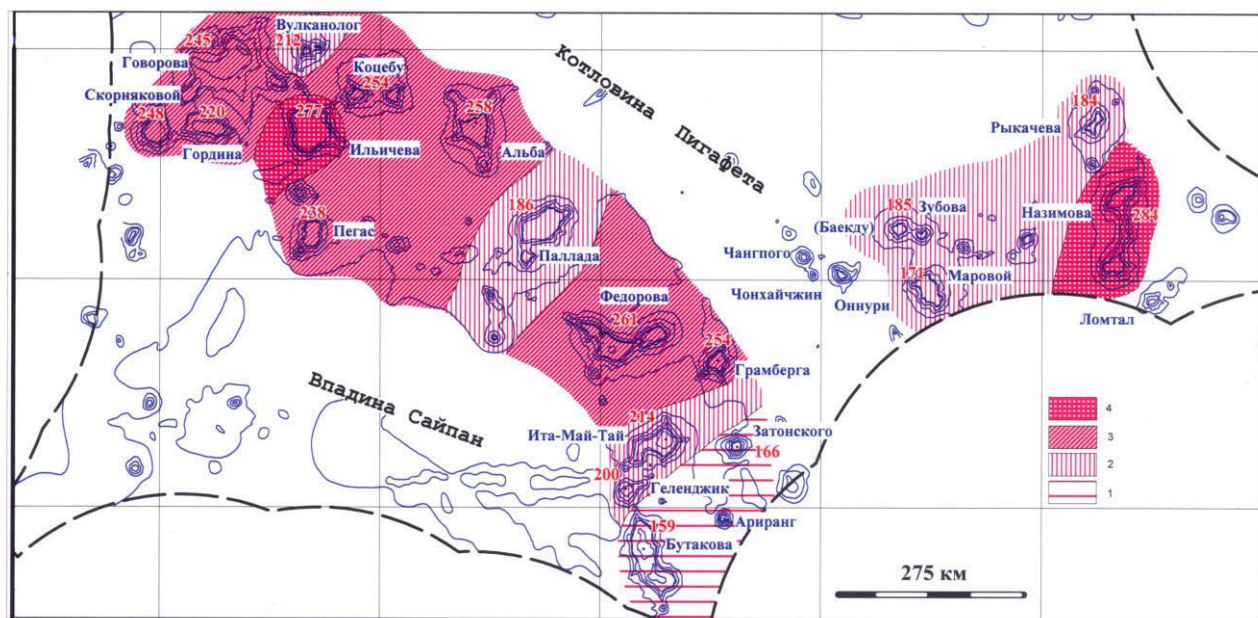


Рис. 3. Схема распределения Y в корках гайотов Магеллановых гор.

1–4 содержание Y в корках в г/т: 1 – менее 170, 2 – 170–220, 3 – 220–270, 4 – более 270; красные цифры – среднее содержание Y в корках на гайоте.

В распределение Sc, рассматриваемого с редкими землями, при относительно низкой вариабельности, отмечается уже явная цикличность изменений. В крайней западной части цепи (гайоты Говорова и Скорняковой) концентрации повышены, далее следует зона пониженных концентраций (гайоты Гордина, Вулканолог, Коцебу), затем повышенных (гайоты Ильичева, Пегас, Альба), пониженных (Паллада), повышенных (Федорова, Ита-Май-Тай) и юго-западная периферия цепи соответствует пониженным концентрациям. Подобная цикличность распределений для макрокомпонентов отмечена для Fe. Важно, что Sc и Y, с небольшими вариациями, находятся в противофазе с Fe, у которого общее нарастание концентраций происходит с северо-запада на юго-восток, достигая максимальных концентраций как раз на гайоте Бутакова.

Рассмотрены и распределения концентраций редкоземельных элементов в корках отдельных гайотов. На первый взгляд может сложиться впечатление, что TR ведут себя примерно так же, как основные полезные компоненты – Mn, Co, Ni. То есть, их содержания коррелируют с гидродинамической активностью придонных вод и, соответственно, максимальные и высокие концентрации отмечаются в корках, развитых на выступах рельефа дна – отрогах, осложняющих конусах и куполах или в седловинах, а минимальные и низкие – в областях гидродинамического затишья. Однако более внимательное рассмотрение распределений показывает, что это совсем не так. В пределах отрогов, конусов и куполов,

других выступов могут встречаться как максимальные и высокие, так и низкие и минимальные значения. Нередко отмечается общее изменение фоновых содержаний от пониженных до повышенных в корках склонов различных экспозиций [4].

Участки со сходными концентрациями находятся в зонах различных гидро- и литодинамических обстановок. Поэтому логично предположить, что они определяются особенностями геологического строения объектов, к которым приурочены. Это могут быть особенности тектонического строения, магматизма, строения разреза осадочных пород. Установить четкие зависимости распределения концентраций редких земель от таких особенностей не удалось. Однако, очевидно, что состав магматических пород, слагающих поверхности гайотов в районах локализации корковых залежей, определенным образом сказывается на содержании рассматриваемого элемента в корках.

В распределении элементов по разрезу корок, нами ранее установлено, что два нижних слоя корок Магеллановых гор – I-1 (поздний палеоцен – ранний эоцен) и I-2 (средний – поздний эоцен) – максимально обогащены карбонатно-фосфатным материалом и характеризуются пониженными концентрациями полезных компонентов – Mn, Co, Ni, Cu [3, 4]. Противоположная ситуация в двух верхних слоях – II (миоцен) и III (плиоцен – квартер). От нижних слоев к верхним повышается железистость рудного материала. Несмотря на разубоженность рудного вещества слоя I-1 фосфатным компонентом, в нем отмечаются максимальные концентрации Mo, Zn, Pb, а также Sr, Ba, V, Bi.

Среди редкоземельных элементов наиболее показательное распределение Ce (рис. 4). Он максимально концентрируется в основании разреза, в слое I-1, в вышележащем слое I-2 содержания снижаются в среднем в 1,7 раза, а в верхних слоях II и III концентрации примерно вдвое ниже, чем в подошве разреза. Для других легких TR в целом ситуация сходная, с той разницей, что концентрации в подошве лишь на 15–20 % превышают уровень остальной части разреза. При более детальном рассмотрении картина детализируется: для La такое распределение просматривается в корках большинства гайотов, а для Nd, Sm – лишь на некоторых, например, гайоте Геленджик. Средние и тяжелые TR распространены по разрезу довольно равномерно, лишь в слое II часто фиксируется минимум концентраций, однако эти падения не превышают 15–20 %. Распределения Sc и Y близки – максимальные содержания фиксируются в слое I-2, в остальных слоях они сходны и ниже максимумов на 30–40 % (рис. 5).

Интересно поведение редкоземельных элементов в реликтовых слоях корок кампан-маастрихтского и позднепалеоценового (?) возрастов. Эти слои, как правило, брекчированы и насыщены карбонатно-фосфатным компонентом. Только Ce демонстрирует в нем устойчивые минимумы. Для остальных TR, как легких, так и тяжелых, концентрации в нем достаточно высоки, а нередко и максимальны. Sc и Y, чаще всего, дают в нем максимальные концентрации. Такая ситуация может иметь два истолкования. Либо реликтовые слои имеют иную природу, чем основная часть разреза (такое предположение неоднократно высказывалось на основании других особенностей состава слоев), либо значительная доля редких земель связана карбонатно-фосфатным материалом. Последнее предположение хорошо увязывается с повышением концентраций Y и Sc в слое I-2.

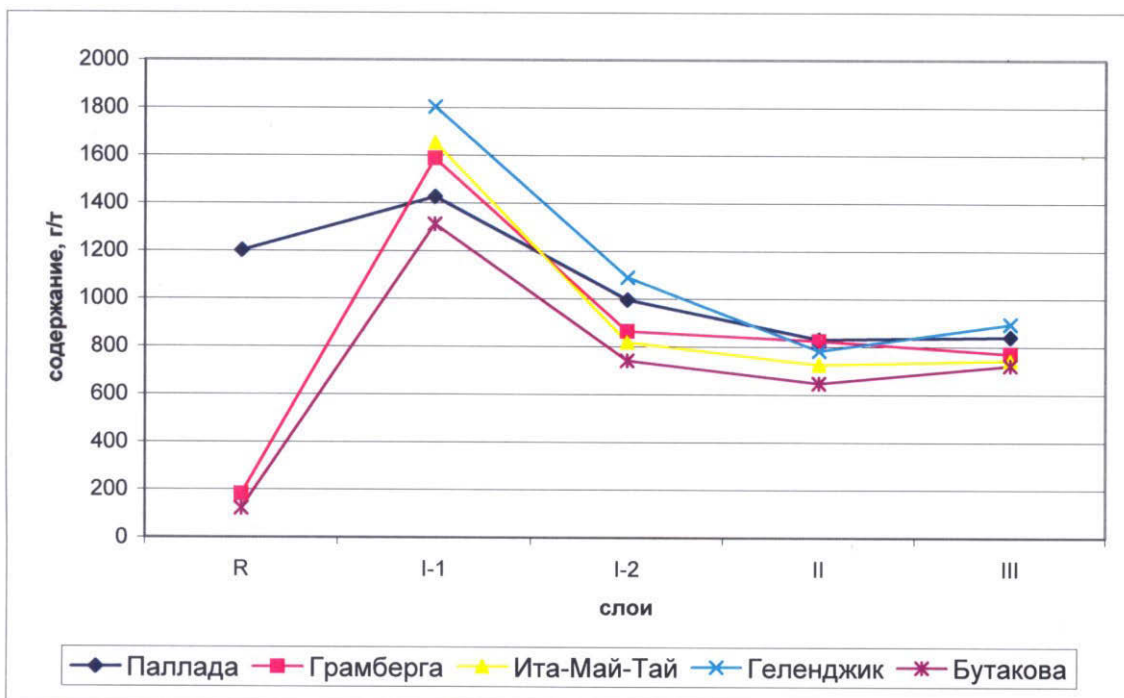


Рис. 4. Графики содержания Се в слоях корок различных гайотов Магеллановых гор.

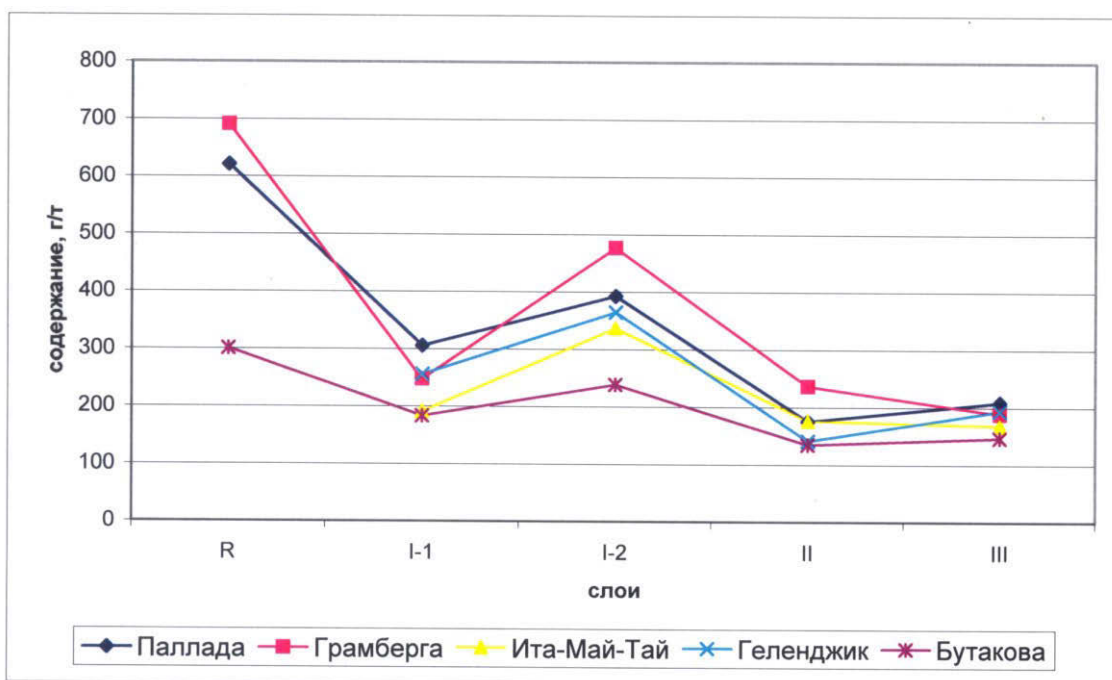


Рис. 5. Графики содержания Y в слоях корок различных гайотов Магеллановых гор.

Проведенные построения и их анализ дают возможность не только разобраться с распределением потенциальных попутных полезных компонентов корок, но и получить дополнительные представления о природе корок. В настоящий момент существуют представления о формировании корок из гидрогенного, гальмиролитического и гидротермального источника. Хотя все три гипотезы с равным успехом объясняют имеющийся фактический материал, наиболее популярна гидрогенная. Однако, полученную картину распределения редких земель она объяснить не может. Очевидно, что такое

зональное распределение, как на Магеллановых горах в целом, так и в пределах отдельных гайотов, логичнее связать с особенностями геологического строения объектов, в частности, с распространением различных типов пород. В этом случае источником редкоземельных элементов могут служить породы, в первую очередь магматические, обнаженные на поверхности дна. Освобождение металлов происходит в процессе гальмиролитических либо других изменений, приводящих к существенным преобразованиям минерального и химического состава пород. В пользу подобного предположения свидетельствует и концентрирование церия и некоторых других редких земель в подошве разреза.

В то же время, конечно, полученных данных не достаточно для решения такой глобальной проблемы, как генезис кобальтоносных марганцевых корок, и необходимо дальнейшее накопление и осмысление данных об их вещественном составе, строении и условиях локализации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Батурин Г.Н. Руды океана. М.: Наука, 1993. 303 с.
2. Дубинин А.В. Геохимия редкоземельных элементов в океане. М.: Наука, 2006. 360 с.
3. Мельников М.Е. Месторождения кобальтоносных марганцевых корок. Геленджик: ГНЦ «Южморгеология», 2005. 230 с.
4. Мельников М.Е., Плетнев С.П. Возраст и условия формирования кобальтоносных марганцевых корок на гайотах Магеллановых гор // Литол. и полезн. ископ., 2013. № 1. С. 3–16.
5. Мельников М.Е., Плетнев С.П. Распределение церия в скоплениях железомарганцевых корок различного ранга на Магеллановых горах (Тихий океан) // Геол. и полезн. ископ. Мирового океана, 2009. № 1. С. 23–36.
6. Yamazaki T., Goto K., Nakatani. N, Arai R. Preliminary economic evaluation of rare metal recovery from cobalt-rich manganese crusts // Toward the sustainable development of marine minerals: geological, technological, and economic aspects. 39th UMI. Abstracts. 2010.