

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ И ГЕНЕЗИС КОНТИНЕНТАЛЬНЫХ КОБАЛЬТОНОСНЫХ ЖЕЛЕЗОМАРГАНЦЕВЫХ ОБРАЗОВАНИЙ

С.О. Максимов, П.П. Сафронов

Дальневосточный геологический институт ДВО РАН,
690022, Владивосток, просп. 100-летия Владивостока, 159, Россия

На объектах Южного Приморья с проявлением кайнозойских вулканических процессов обнаружено массовое образование кобальтоносного железомарганцевого вещества в виде микрокорок, стяжений. Их морфологические особенности и элементный состав подобны океаническим кобальтомарганцевым коркам (КМК). Установлена генетическая связь подобного рудогенеза с процессами углекислотной деструкции, аргиллизации пород, что подтверждается экспериментальными данными по углеродистой эрозии железосодержащих материалов. Выделяется два типа подобных процессов флюидного рудогенеза: 1) относительно высокотемпературный ПК (пар—конденсат), связанный с поздневулканическими процессами и трещинной инфильтрацией газов, 2) низкотемпературный ПЖК (пар—жидкость—конденсат), определяемый дегазационными процессами с мобилизацией (газификацией) угольного вещества. В железомарганцевых, первично-коллоидных новообразованиях установлены высокие концентрации Co, Ni, Pb, Cu, Ce — типоморфных элементов океанического рудогенеза. Независимо от содержаний этих металлов в веществе протолита их концентрации в микрокорках имеют близкий порядок, достигая значений ($n-10n$) мас. %. Последнее свидетельствует о едином рудогенерирующем механизме и близости сорбционных свойств образующегося железомарганцевого коллоидного вещества. Распространены железомарганцевые микрокорки, стяжения, обогащенные барием и церием. В апобазальтовых никеленосных железомарганцевых образованиях (ЖМО) обнаружены конденсатные выделения железистой платины. Характерны цериевые минимумы либо полное отсутствие церия (цериевый парадокс) в составе фосфатов редких земель, ассоциирующихся с железомарганцевыми микрокорками. Предполагается, что подобные процессы флюидной деструкции и оксидной металлизации базальтов океанического дна могут создавать главный ресурс металлов для океанических железомарганцевых корок и конкреций.

Флюидная деструкция, кобальтоносные бариевые ЖМК, голландит, цериевый парадокс.

GEOCHEMICAL FEATURES AND GENESIS OF CONTINENTAL COBALT-RICH FERROMANGANESE CRUSTS

S.O. Maksimov and P.P. Safronov

Mass cobalt-rich ferromanganese microcrusts and nodules similar in morphology and chemical composition to cobalt-rich ferromanganese deep-ocean crusts were found in Cenozoic volcanic rocks in southern Primorye. Research has shown that ore genesis of this type is genetically related to argillization and destruction of siliceous rocks by CO₂-rich fluids, which is confirmed by experimental data on carbon erosion of iron-containing materials. Two types of this fluid ore genesis are recognized: (1) relatively high-temperature (vapor—condensate), related to late volcanic processes and fracture gas infiltration, and (2) low-temperature (vapor—liquid—condensate), controlled by degassing followed by carbon mobilization (gasification). Primarily colloidal ferromanganese segregations have high contents of Co, Ni, Pb, Cu, and Ce, typical of oceanic ore genesis. Regardless of the contents of these metals in the protolith, their contents in microcrusts are similar ($n-10n$) wt.%. This indicates the same ore genesis mechanism and similar sorption properties of the colloidal ferromanganese material formed. Barium- and cerium-rich ferromanganese microcrusts and nodules are abundant. Condensed drops of iron-containing platinum were found in apobasaltic nickel-rich ferromanganese segregations. There is a cerium paradox expressed as a minimum or a total lack of cerium among REE phosphates associated with ferromanganese microcrusts. Fluid destruction and oxide metallization of ocean-floor basalts are assumed to be the main source of metals for oceanic ferromanganese crusts and nodules.

Fluid destruction, cobalt-rich barium ferromanganese crusts, hollandite, cerium paradox

ВВЕДЕНИЕ

Происхождение железомарганцевого оруденения в океанах исследуется уже более полувека. Определены основные механизмы его образования: гидрогенный, гидротермальный, осадочно-седиментационный, диагенетический [Manheim, 1986; Бутузова, 2004; Мельников, 2005]. Важнейшей отличительной чертой океанической металлогении считается проявление не имеющего аналогов на Земле же-

лезомарганцевого рудогенеза со специфическим набором редких металлов: Ni, Co, Cu, Pt, Ce [Андреев, 1994]. Для подобных образований постулируется исключительность обстановок океана и полное отсутствие их проявлений на континентах. Особенно подчеркивается роль кобальтоносных Fe-Mn корок как абсолютных океанических эндемиков. Несмотря на опубликованные к настоящему времени тысячи работ, включая крупные монографии по проблемам океанического рудогенеза, механизмам формирования корок и конкреций, сохраняется дискуссионность в вопросе источника металлов этих экзотических образований. Для океанических обстановок его решение ограничено отсутствием прямых наблюдений, приближенной оценкой параметров процессов рудообразования. Поэтому представляет научный и практический интерес исследование находок подобных образований в континентальных обстановках и выяснение механизма, определившего близкий геохимический тип рудного вещества, но без участия длительного процесса гидрогенного осаждения. Последнее является основной целью настоящей работы, которая включает также сравнительную типизацию геохимических и морфологических особенностей кобальтоносных железомарганцевых образований в зависимости от состава их протолитов.

Явления переноса магматическими газами петрогенных и рудных элементов и их последующее конденсатное отложение обоснованы в основном для вулканических процессов, когда на стенках газовых пор и каналов происходит рост силикатных фаз, отложение коллоидных агрегатов гидроалюмосиликатного и рудного вещества [Набоко, 1988; Главатских, 1995; Акимцев, Шарапов, 1996; Шарапов и др., 2004; Бортникова и др., 2007]. Важная роль сжатых газов в экстрагировании, переносе и конденсатном отложении алюмосиликатного и рудного вещества отмечалась в [Жузе, 1974].

Исследование кайнозойских вулканических процессов в Южном Приморье выявило широкую распространенность проявлений газово-флюидной деструкции пород и реакционных продуктов этого процесса. Выделяется два типа подобного флюидного рудогенеза: 1) относительно высокотемпературный ПК (пар—конденсат), связанный с поздневулканическими процессами и трещинной инфильтрацией газов, 2) низкотемпературный ПЖК (пар—жидкость—конденсат), характеризующийся дегазационными процессами с мобилизацией (газификацией) угольного вещества и развитием углекислотной аргиллизации. В продуктах деструкции обнаружено массовое образование Fe-Mn микрокорок, стяжений, обогащенных типоморфными элементами океанического рудогенеза: Co, Ni, Cu, Ce, Pt [Максимов, Сафронов, 2016]. Отчетливые следы деструкции фиксируются в базальтах лавовых потоков при их консолидации в поверхностных условиях, когда в процессе охлаждения и резкого возрастания вязкости расплава одновременно происходит конденсация и окисление газов, усиление их агрессивности [Бортникова и др., 2007] и реакционного взаимодействия с породой. Модель процесса очень наглядно фиксируется в элементарных газовых полостях базальтовых лав. В этих природных микроавтоклавных камерах осуществляется взаимодействие сжатого газового пузыря с застывающей расплавной матрицей. В ходе газотранспортных реакций на стенках газовой поры иногда происходит рост минеральных новообразований: тонкоигольчатых кристаллов ортопироксена, санидина, тонких пластинок железистых слюд и амфиболов — минеральной ассоциации, резко отличающейся от минерального парагенезиса, например, вмещающего оливинового базальта. Затем последовательно отлагается весь набор продуктов реакционного взаимодействия газов с базальтовым расплавом. Газовые полости выполняются первично-коллоидным микроглобулярным (кватеритовым) [Асхабов, 2011] гидроалюмосиликатным веществом конденсатной природы, иногда с примесью гипсовой компоненты, трансформирующимся в агрегаты галлуазита, монтмориллонита. Стенки пор и каналов инкрустируются идиоморфными кристаллами филлипсита, происходит рост фрамбоидных, червеобразных конденсатных выделений сидерита, часто смешанного гидроалюмосиликат-карбонатного состава. Последнее отражает высокую концентрацию во флюиде углекислоты. На заключительной стадии отлагаются микрокорки, налеты коллоидных конденсатов кобальтоносного железомарганцевого и церианитового (CeO_2), рабдофанового состава. Эта обобщенная картина взаимодействия газов с остывающим базальтовым расплавом. Наиболее отчетливо она фиксируется в экструзивных образованиях либо мощных лавовых потоках. Отличительной чертой морфологии силикатных, гидроалюмосиликатных, карбонатных (преимущественно сидеритовых) и рудных микрообразований является преобладание тонких пластинок, игл, волокнистых, наноглобулярных, агрегатов, что отражает газоконденсатную природу их образования при дефиците питания. Обычно преобладают сферичные формы — отчетливый признак конденсатного отложения. Близкий характер процессов флюидной деструкции типичен и для относительно низкотемпературных условий при взаимодействии пород с конденсированными водно-углекислыми флюидами уже в режиме гидротермального кислотного выщелачивания, сопровождаемая массовым образованием вторичной пористости, дырочных структур и отложением аналогичной ассоциации продуктов деструкции: гидроалюмосиликатного и железомарганцевого гидроксидного вещества.

Первыми сообщениями о находках подобных «континентальных» железомарганцевых корок и конкреций с повышенными содержаниями Co, Ni, Ce явились публикации В.В. Середина [Середин, 1998; Середин, Томсон, 2000]. Они были обнаружены в аргиллизированных породах из надугольных

пластов в угленосных впадинах Юго-Западного Приморья. Отмечена близость элементного состава корок океаническим ЖМО. Одной из немногочисленных публикаций по данной проблеме была также работа [Fodor et al., 1994], где описаны обогащенные церием марганцевые гидроксидные стяжения, образованные в результате поствулканической флюидной деструкции базальтов на Гавайском острове Кахоолаве. Отмечена комплементарная деплетированность вмещающих базальтов церием. В современной литературе авторы не нашли аналогичных по тематике публикаций, посвященных генезису континентальных кобальтоносных Fe-Mn образований конденсатной природы. Считается [Андреев, 1994], что ассоциация металлов в океанических железомарганцевых корках (Mn-Fe-Ni-Co) отражает их очевидную связь с базитовыми, мантийными породами. Однако аналитические данные — сотни элементно-определений составов континентальных Fe-Mn микрокорок, образовавшихся в условиях однотипного реакционного процесса флюидной деструкции контрастных по составу пород [Максимов, Сафронов, 2016], свидетельствуют об универсальности подобного механизма рудогенеза с концентрированием типового «океанического» набора элементов независимо от состава протолитов. Это ключевое положение настоящей работы, где на модельных природных объектах Южного Приморья охарактеризованы кобальтоносные железомарганцевые конденсатные новообразования — продукты углекислотной деструкции пород в континентальных условиях. По характеру реакционных продуктов процесс близок к проявлению углекислотной аргиллизации в окислительных поверхностных условиях и выражается в декатионизации силикатной основы пород с селективным накоплением в продуктах деструкции парагенной ассоциации конденсатных кобальтожелезомарганцевых и каолинит-сметитовых новообразований.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследование рудных и алюмосиликатных конденсатных микрообразований осуществлялось с помощью методов аналитической сканирующей электронной микроскопии (АСЭМ) и микрозондовых определений. На основе этих методов проведена универсальная характеристика продуктов флюидной деструкции различных силикатных пород. Образцы в виде сколов (без полировки) изучались на электронных микроскопах EVO-40XVP и EVO-50XVP (фирмы «Carl Zeiss», Германия), а также S-5500 (фирмы «Hitachi», Япония), оснащенных энергодисперсионными рентгеновскими (ЭДР) спектрометрами с полупроводниковыми детекторами. ЭДР-микроанализ осуществлялся при ускоряющем напряжении 20 кВ; ток электронного пучка подбирался достаточным для получения рентгеновского сигнала от образца интенсивностью не менее 3000—5000 имп/с. Расчеты составов выполнялись с помощью программного комплекса ЭДР-спектрометра по стандартной методике с приведением сумм концентраций элементов к 100 %. Исследование поверхности образцов, позволяющее получить характеристику морфологии частиц, проводилось в режиме вторичных электронов (SEI). Поиск и фотодокументирование фаз велся в режиме обратнорассеянных электронов (BEI). Основной объем аналитических работ выполнен П.П. Сафроновым. Состав массивных рудных корок изучался на электронном микроанализаторе JXA-8100 (Jeol, Япония) с тремя волновыми и одним энергодисперсионным спектрометрами INCA x-sight при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе излучения $1 \cdot 10^{-8}$ А. Диагностика рудных минералов из гидроксидных смесей и гидроалюмосиликатов проводилась методом инфракрасной спектроскопии. ИК-спектры поглощения снимались на многофункциональном инфракрасном Фурье-спектрометре Nicolet 6700 (Termotechno, США) в диапазоне средних частот 400—350 см^{-1} . Использовалась также порошковая дифрактометрия на приборе MiniFlex-2 (Cu излучение 15 мА · 30 кВ; 1 град/мин). Химический состав пород определен классическим химическим методом, редкие и редкоземельные элементы — методом ICP-MS и полуколичественным спектральным методом. Все аналитические работы проведены в Аналитических центрах ДВГИ РАН и ИБМ ДВО РАН.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Наибольшей контрастностью составов никель-кобальтовых железомарганцевых конденсатных образований и их протолитов характеризуются процессы флюидной деструкции кислых вулканических пород. Исследовались Fe-Mn конденсатные микрокорки из аргиллизированных риолитовых тефроидов, широко распространенных в составе вулканогенно-осадочных толщ, выполняющих кайнозойские впадины Юго-Западного Приморья (рис. 1). Фреатический характер извержений [Максимов, Сахно, 2011] и отложение пирокластического материала в горячую кислотную водную среду (результат массового захоронения вулканических газов) обусловили проявление объемной углекислотной аргиллизации тефроидного вещества. Более поздняя флюидная деструкция инициирована дегазационными процессами, связанными с подъемом очагов базальтовых магм, излияния которых произошли позже, в среднем и позднем миоцене, сменив кислый эксплозивный вулканизм [Максимов, Сахно, 2008]. В процессе деструкции наблюдается дырочная коррозия риолитового стекла и минералов вкрапленников, экстрагирование и последующее отложение вещества в виде алюмосиликатных и рудных коллоидных конденсатов.

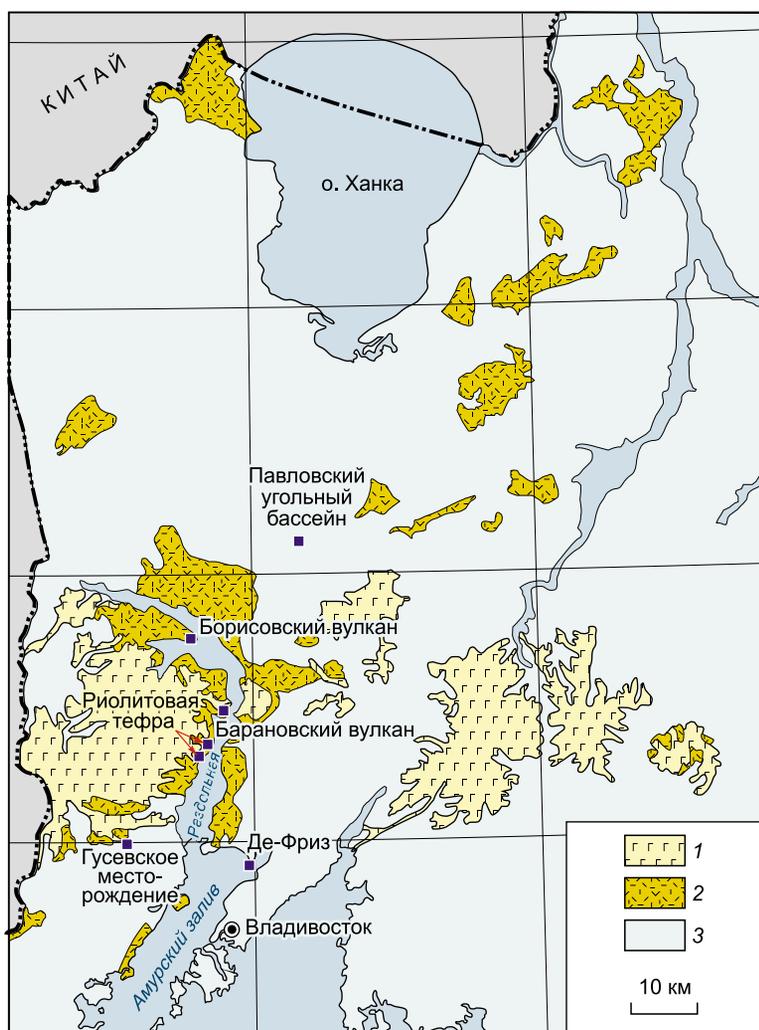


Рис. 1. Геологическая схема размещения модельных объектов исследования.

1 — средне- и верхнемиоценовые платобазальты; 2 — олигоцен-раннемиоценовые терригенно-тефроидные отложения (нерасчлененные); 3 — комплексы фундамента.

В песчано-пепловых толщах образуются подобные микроконкрециям сферические стяжения церий-железо-марганцевого состава размером 2—8 мм (рис. 2, табл. 1, № 8). Зарождение рудных наномикрофаз происходит на участках микродефектов, обладающих повышенной каталитической активностью: это скопления пепловых частиц, поверхности галек из терригенного матрикса (рис. 3). Преобладают наноглобулярные (квартированные) [Асхабов, 2011] конденсатные образования. Микрокорки выстилают, часто с определенным шагом, поверхности фрагментов стекла, пород и минералов (см. рис. 3, 4), напоминая этим распределение железомарганцевых корок на океаническом дне. Они слагаются наноразмерными волокнистыми, ажурными (рис. 5), тонкопластинчатыми агрегатами. Минеральный состав этих ЖМК, по данным ИК-спектроскопии, представлен преимущественно тодо-

рокитом и голландитом. Исследования с помощью АСЭМ выявили наряду с ведущей ролью Fe и Mn высокие, но варьирующие содержания (несколько мас. %) Ba, Ce, Ni и Co (Co до 13 мас. %) (см. табл. 1, рис. 4, 5, 6) при концентрациях Co и Ni в риолитовой тefре первые г/т (табл. 2). Распространены микрокорки, пленки и рудные стяжения с уникально высокими содержаниями церия (до первых десятков мас. %) (см. рис. 6, табл. 1). Установлен «цериевый парадокс», представляющий минимум либо полное отсутствие церия в составе редкоземельных фосфатов, ассоциирующихся с ЖМО. Он обусловлен избирательным переходом Ce^{3+} в окислительных условиях в Ce^{4+} , адсорбцией его в ЖМК с созданием дефицита церия для фосфат-аниона. Для микрокорок характерны также повышенные содержания Al, Cu (см. табл. 1) и преобладание Co над Ni.

Модельным примером проявления высокотемпературной газовой деструкции базальтового вещества служит Борисовская вулканическая постройка (см. рис. 1). Центральная ее часть слагается экструзией субщелочных лерцолитсодержащих оливиновых базальтов. Она, в свою очередь, прорвана трещинным телом инъекционных туффзитов, представленных в различной степени переплавленным пеплово-песчано-галечным веществом

Рис. 2. Церий-кобальтомарганцевые гидроксидные стяжения в песчано-пепловой толще.

Здесь и на рис. 3—5: железомарганцевые образования из песчано-тефроидных отложений.



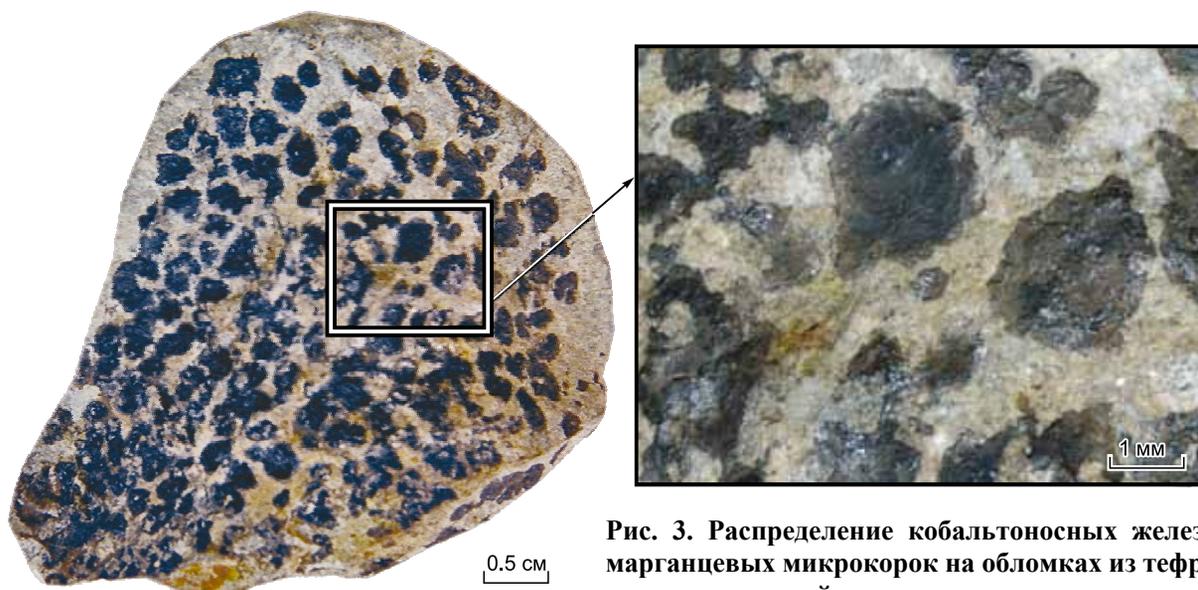


Рис. 3. Распределение кобальтоносных железо-марганцевых микрокорок на обломках из тиффродных отложений.

из фундамента постройки. Его внедрение происходило до полной консолидации вулканической постройки и сопровождалось подъемом газовой колонны. Без заметных метасоматических преобразований базальтового вещества происходит его интенсивная газовая деструкция, формирование пустотного пространства, губчатых структур с инкрустацией стенок полостей новообразованными тонкими пластинками оранжевого флогопита, кристаллами магниезального шабазита, кремевыми криптокристаллическими агрегатами каолинита и смектита с примесью гипса. На эти конденсатные новообразования отлагается индигово-черный коллоидный конденсат в виде микрокорок, слитков преимущественно никеленосного марганцево-гидроксидного состава (до 6.6 мас. % Ni) с переменными, но также высокими содержаниями кобальта (см. табл. 1, рис. 7, 8). Металлогидроксидные и алюмосиликатные продукты

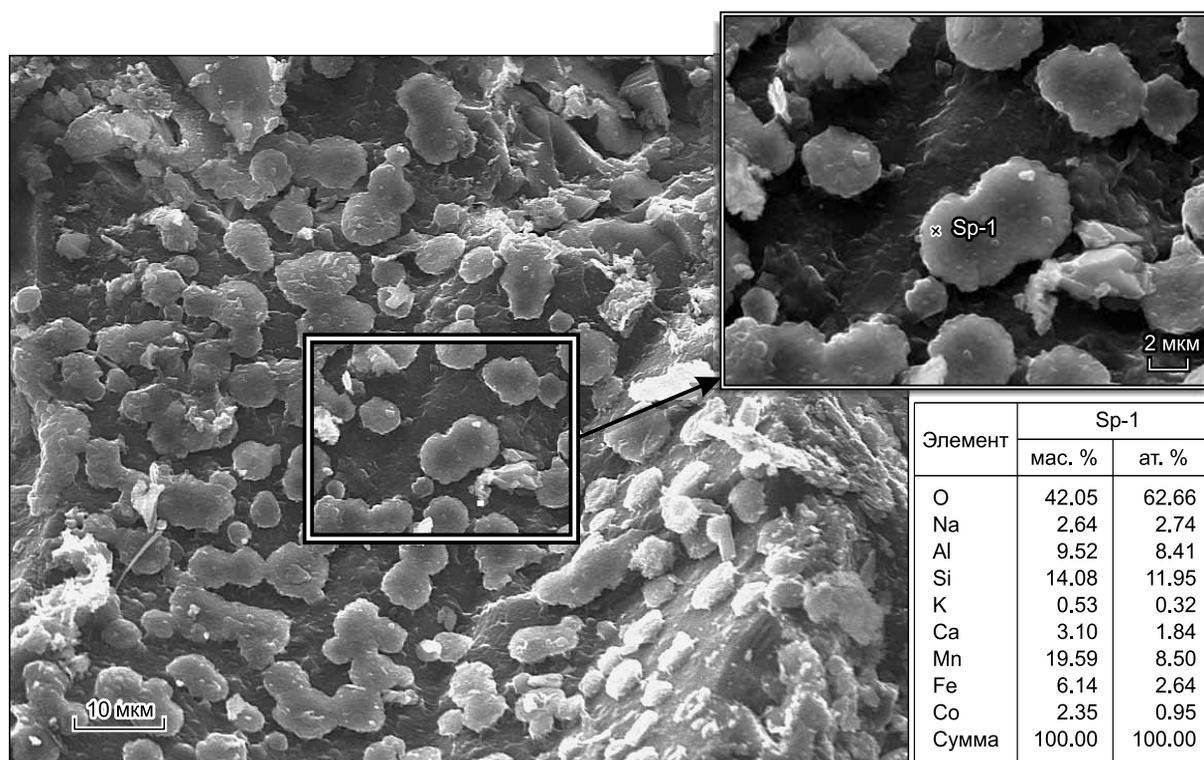


Рис. 4. Фрактальная структура Co-Fe-Mn конденсатов на риолитовых туфах.

Съемка в обратнорассеянных электронах.

Таблица 1.

Состав железомарганцевых микрокорок

Элемент	M-6136	M-6136	M-6568-2	M-6568-2	M-6361	M-6507	M-6702	M-6702	M-6678	M-6680	M-6680	M-5387	M-5301-1	M-6643	M-6643
	Sp-1*	Sp-2	Sp-1	Sp-3	Sp-1	Sp-2	Sp-1	Sp-2	Sp-2	Sp-2	Sp-4	Sp-2	Sp-4	Sp-1	Sp-6
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
C	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
O	34.97	34.07	33.93	32.25	38.12	36.44	36.96	37.15	42.21	36.64	40.77	37.74	37.33	36.55	36.61
F	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Mg	—	—	0.77	0.23	—	0.91	0.38	0.95	—	—	0.49	—	3.87	2.61	1.03
Na	—	—	—	—	—	—	0.27	—	—	—	—	—	—	7.38	—
Al	0.76	0.92	2.37	3.14	6.64	0.66	4.40	2.10	14.69	8.25	8.77	2.72	3.22	1.49	5.25
Si	—	0.44	0.73	4.31	4.67	1.30	7.92	3.10	3.19	7.63	7.5	8.93	1.77	—	8.06
Cl	—	—	—	—	0.35	—	—	—	—	—	—	0.68	—	—	—
K	1.06	1.58	0.37	0.19	0.59	0.89	0.68	1.40	—	—	—	0.49	—	—	—
P	—	—	0.90	1.76	—	—	0.26	0.29	—	—	—	—	—	—	—
S	—	—	0.32	0.23	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ca	0.94	0.83	1.51	1.61	1.25	1.80	0.99	1.02	0.38	2.47	2.43	3.39	3.4	2.79	2.73
Ti	—	—	0.62	1.45	—	—	—	—	—	—	—	1.29	—	—	0.54
Mn	51.63	51.45	37.72	19.27	36.35	47.43	34.08	42.66	27.16	29.27	25.49	29.99	41.76	38.05	29.63
Fe	1.52	2.76	4.96	3.01	3.29	4.65	6.72	2.06	1.06	3.01	2.33	12.82	1.68	1.20	12.83
Co	2.51	3.87	2.64	1.24	6.02	2.99	3.04	2.38	11.32	12.73	10.61	1.97	0.96	0.81	2.66
Ni	—	—	0.68	—	—	2.31	1.29	2.57	—	—	—	—	6.61	9.11	0.65
Cu	0.60	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Zn	—	1.71	—	—	—	0.61	0.51	0.97	—	—	—	—	—	—	—
As	—	—	—	—	—	—	—	0.81	—	—	—	—	—	—	—
Ba	6.01	2.37	—	—	2.72	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
La	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ce	—	—	12.48	31.31	—	—	0.67	2.55	—	—	—	—	—	—	—
Pb	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Pt	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

флюидной деструкции содержат аномальные для подобных образований концентрации магния (до 4.3 мас. %), а для рудных конденсатов характерно преобладание никеля над кобальтом. Эти геохимические особенности отчетливо отражают оливиновый тип их базальтового протолита. Образуются «бутоны» никеленосных железомарганцевых гидроксидов с уникальной структурой рудных нанопленок толщиной 10—20 нм (врезка, см. на рис. 8). В целом процессы газовой деструкции проявляются в оксидной металлизации базальтового вещества. Газотранспортные процессы определяли также распространенность в базальтах конденсатных выделений аморфного кремнезема, экстрагированного из подстилающих толщ риолитовой тефры.

Никеленосный тип Fe-Mn конденсатных микрокорок преобладает и в интенсивно аргиллизированных базальтах из вулканической жерловины на п-ове Де-Фриз (см. рис. 1). Здесь в результате позднепоствулканической фумарольной проработки базальты превращены в сидерит-сметтит-каолинитовые массы с образованием многочисленных полостей. Стенки последних инкрустируются червеобразными, сферическими, конденсатными агрегатами сидеритового и смешанного алюмосиликат-сидеритового состава (рис. 9). На заключительной стадии отлагается обогащенный никелем и кобальтом железомарганцевый коллоидный конденсат, образующий массивные колломорфные выделения (рис. 10, 11) и микрокорки. В его составе повышены концентрации Al (до 6.4 мас. %), Mg (1.8 мас. %) (см. табл. 1) при варьирующих соотношениях Ni и Co даже на сближенных участках. В агрегатах никеленосных марганцевых гидроксидов отмечаются капельные выделения железистой платины (см. рис. 11). Их конденсатная природа подчеркивается преобладанием идеально сферических форм при размерах выделений менее 200 нм. Присутствие в спектрах платиновых зерен хлор-фтор-углеродистой компоненты отражает возможное участие подобного [Дистлер и др., 2008] платинового транспортера. Согласно [Halbach et al., 1989], накопление платины в Fe-Mn корках происходит при реакциях диспропорционирования и восстановления комплекса PtCl₂ при взаимодействии с Mn²⁺.

Высокотемпературные процессы газовой деструкции с развитием Fe-Mn оксидного рудогенеза отчетливо проявлены на андезитобазальтовом палеовулкане Барановский (см. рис. 1). Жерловые образования здесь пронизаны густой сетью вертикально ориентированных газовых каналов, выраженных

по данным изучения на АСЭМ (мас. %)

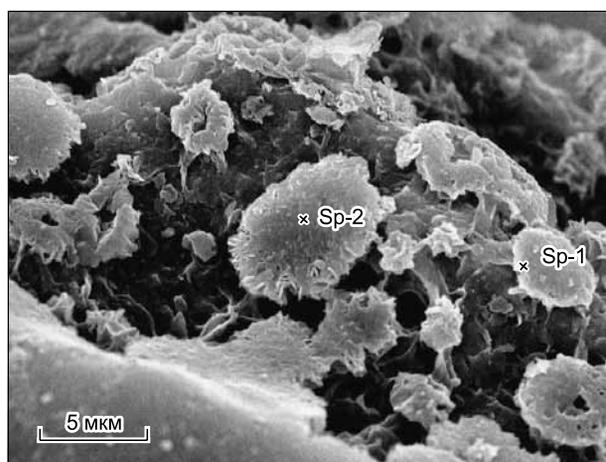
M-6643-2	M-6643-3	M-6705-1	M-6706	M-6706	M-6709	M-6709-1	M-6283-1	M-6554-1	M-6090-1	M-6511	M-6624-1	M-6624	M-6624	M-6624	M-6624	M-6624
Sp-1	Sp-1	Sp-2	Sp-1	Sp-3	Sp-3	Sp-2	Sp-1	Sp-1	Sp-1	Sp-1	Sp-3	Sp-1	Sp-2	Sp-3	Sp-4	Sp-6
16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32
20.65	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
30.28	39.83	40.48	36.89	33.20	34.78	38.21	37.09	31.95	36.50	35.79	40.62	31.60	32.84	33.51	36.9	35.14
—	—	—	2.44	1.54	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0.34	1.91	—	0.56	—	—	1.26	1.94	0.34	—	0.44	—	—	—	—	—	—
—	—	—	2.38	—	—	0.45	—	0.59	—	—	—	—	—	—	—	—
1.52	7.01	2.07	8.02	1.48	1.58	4.29	2.03	—	0.44	1.07	13.66	5.04	5.50	5.07	3.01	11.72
1.29	12.13	3.57	—	2.79	4.92	6.21	8.05	0.54	0.29	5.74	1.49	—	—	—	1.51	11.94
—	—	—	—	—	—	0.32	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	0.29	—	—	—	0.68	—	—	0.41	0.29	—	—	—	—	—	—
—	—	—	1.45	0.45	0.74	1.95	—	0.19	—	—	—	—	—	—	2.17	0.88
—	—	—	—	0.18	—	0.31	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0.90	2.80	1.28	—	0.96	1.57	2.85	2.17	1.31	0.65	1.11	—	—	—	—	—	0.41
—	—	—	—	0.47	2.51	—	0.30	—	0.15	—	—	—	—	—	—	—
9.36	23.38	41.29	37.05	40.16	33.80	34.24	35.91	50.52	56.36	40.34	36.23	43.34	41.02	40.98	0.75	1.66
3.06	9.19	2.70	5.63	8.13	12.86	0.66	10.26	3.58	0.76	7.80	—	2.61	2.37	2.89	56.59	1.11
—	2.29	0.63	—	0.69	0.75	—	0.81	0.72	1.09	1.97	6.49	1.01	1.22	0.88	—	—
1.29	0.58	0.72	1.58	—	—	0.64	1.43	0.25	0.77	0.32	—	—	0.97	—	—	0.03
—	—	0.54	—	0.61	—	0.71	—	0.29	0.53	—	1.50	—	—	—	—	—
—	—	0.93	—	—	—	—	—	—	0.78	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.16	—	—	—	—
—	0.88	—	2.65	8.41	4.70	5.23	—	9.72	1.27	5.13	—	3.35	2.91	3.51	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	1.79	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	37.10
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	12.89	12.32	13.16	—	—
31.28	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Примечание. Состав кобальтоносных железомарганцевых и церианитовых микрокорок из протолитов: 1—11 — риолитовая тефра; 12, 13 — оливиновые базальты, Борисовская вулканическая постройка; 14—17 — аргиллизированные базальты из жерловины Де-Фриз; 18—22 — андезиты Барановской вулканической постройки; 23—26 — углекислотно-аргиллизированная базальтовая тефра (Гусевское месторождение); 27—32 — аргиллизиты Павловской угленосной площади. Суммы нормализованы к 100 %. Прочерк — не обнаружено.

* Здесь и далее: спектр.

полосами осветления, гидрослюдизации. Газовые струи диаметром 10—500 мкм буквально прожигают кристаллическое вещество ксенолитов, вкрапленников, оставляя лишь выстланные микронными пленками стекла, протяженные каналы. Продукты деструкции отлагаются непосредственно вблизи выходов газовых каналов (рис. 12, 13), образуя массивные, наномикросфероидные по структуре (кватеритовые) агрегаты, первично-алюмосиликатного коллоидного вещества, на которые отлагаются смоляно-черные микрокорки и капельные конденсаты церианитового и железомарганцевого гидроксидного состава. Последние обогащены кобальтом, барием, никелем и часто насыщены микрофазами редкоземельных фосфатов и диоксидов церия (см. табл. 1, рис. 14). Корреляция содержаний титана и церия отражает вероятное присутствие титанатов церия. Концентрирование редкоземельных фосфатов на отдельных участках микрокорок обуславливает повышение валовых содержаний REE до 10 мас. % (по результатам площадного сканирования). Они представляют фактически воздушные скопления нановолокон, лишь внешне оконтуренные границами кристаллов-фантомов. Их составы характеризуются цериевыми минимумами (см. рис. 14).

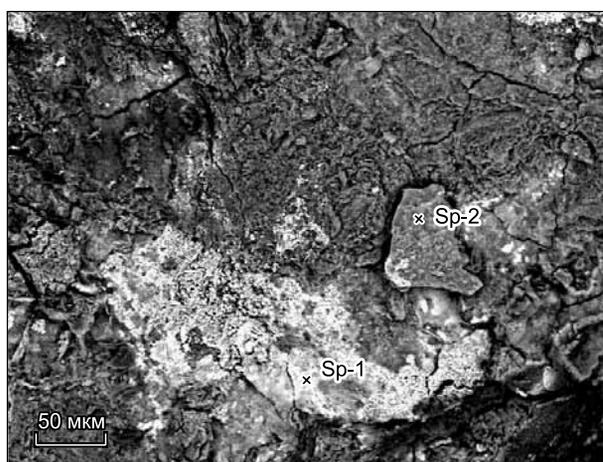
Процессы низкотемпературной, существенно углекислотной флюидной деструкции разнообразного комплекса пород масштабно проявлены на Гусевском месторождении пластичных каолинов (фарфоровых камней) в Южном Приморье. Генезис этого месторождения связан с термально-дегазационными процессами, обусловившими мобилизацию и перевод в подвижное флюидизированное состояние (газификацию) углеродистого вещества с примесью серы из залегающих в фундаменте триасовых угленосных отложений [Максимов и др., 2012]. Это обусловило флюидное науглероживание риодацитов суб-



Элемент	Sp-1		Sp-2	
	мас. %	ат. %	мас. %	ат. %
O	45.60	64.72	46.91	64.73
F	–	–	1.70	1.97
Na	0.93	0.92	0.70	0.67
Mg	0.26	0.24	0.32	0.29
Al	7.09	5.97	6.24	5.10
Si	21.88	17.69	23.37	18.37
K	2.58	1.50	3.05	1.72
Ca	0.70	0.40	0.68	0.38
Mn	13.47	5.57	10.67	4.29
Fe	5.28	2.15	4.71	1.86
Co	1.96	0.76	1.30	0.49
Ni	0.24	0.09	0.36	0.14
Сумма	100.00	100.00	100.00	100.00

Рис. 5. Ажурные структуры кобальтоносных микрокорок на риолитовых туфах.

Съемка в обратнорассеянных электронах.



Элемент	Sp-1		Sp-2	
	мас. %	ат. %	мас. %	ат. %
O	25.31	59.59	37.18	60.59
Mg	–	–	0.60	0.64
Al	1.65	2.31	5.00	4.85
Si	2.91	2.90	14.21	13.23
P	1.63	1.98	1.18	1.00
K	0.28	0.27	0.28	0.19
Ca	2.15	2.02	2.65	1.73
Mn	25.51	17.49	24.92	11.86
Fe	2.96	1.99	11.70	5.48
Co	0.95	0.61	–	–
Ce	36.66	9.85	2.39	0.45
Сумма	100.00	100.00	100.00	100.00

Рис. 6. Церианитовые микрокорки в риолитовой тefре.

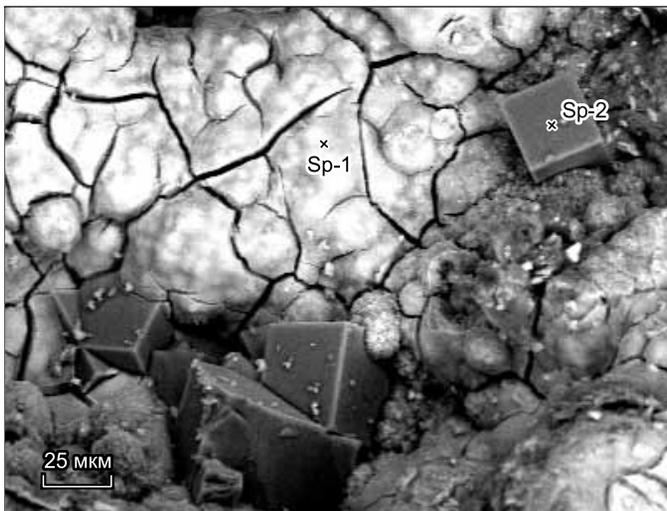
Съемка в обратнорассеянных электронах.

вулканического тела и вмещающих песчаников, которое сменилось при инверсии кислородного режима и окислении масштабным синтезом сернисто-углекислотного флюида и трансформацией пород в кремнистые каолины. Под воздействием уже окисленного водно-углекислого флюида интенсивным преобразованием подверглись и перекрывающие отложения базальтовой тefры. В результате их углекислотной деструкции сформировались объемные тела обогащенных барием сидерит-филлипсит-сметитовых метасоматитов с аномальным развитием пустотного, дырочного пространства (до 30 % объема породы) в виде каналов, жезд флюидного выщелачивания, возникших при трансформации базальтового вещества в гидроалюмосиликатные массы. Углекислотный состав флюида подтверждается массовым новообразованием в апобазальтовом матриксе кремневых кристаллических агрегатов сидерита размерами до 15 см. При полной флюидной деструкции основной массы флюидной коррозии подвергались и относительно устойчивые минералы-мегакристы. Наблюдаются дырочные структуры разрушения шпинелей, слюд, в меньшей степени полевых шпатов, при этом отсутствие продуктов промежуточных стадий деструкции может указывать на физический характер процесса при взаимодействии железосодержащей силикатной матрицы со сжатыми (надкритическими) углеродистыми флюидами [Буянов и др., 2013]. Полости выщелачивания выполняются конденсатными сферическими новообразованиями сидерит-сметитового состава, призматическими зернами бариевого филлипсита (рис. 15), снопоподобными выделениями барита. Обогащенные карбонатами аргиллизиты содержат до 1.2 мас. % Ва (см. табл. 2), входящего в состав барита, бариевого цеолита и голландита. Концентрирование бария наиболее характерная особенность состава продуктов высокоуглеродистой (карбонил(?)-углекислотной флюидной деструкции пород, проявленная на всех изученных объектах. Она согласуется и с установленным концен-

Таблица 2. Типовые составы пород — протолитов для рудно-оксидных и алюмосиликатных новообразований

Компонент	M-6368	M-6136	M-5299	M-5301/1	M-5745	M- 5196	M-6268	M-6279	M-6250	P-29-139	P-29-150
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
SiO ₂ , мас. %	73.31	66.88	48.64	47.56	60.54	57.57	46.24	45.37	42.75	60.10	59.87
TiO ₂	0.14	0.24	2.08	1.96	1.85	1.74	2.21	2.05	2.90	0.14	1.52
Al ₂ O ₃	12.82	14.07	15.17	13.46	14.77	15.04	16.77	17.01	19.40	15.95	17.41
Fe ₂ O ₃	0.74	1.58	3.73	2.00	4.49	2.38	2.98	3.83	3.31	4.19	3.97
FeO	0.56	1.75	8.47	8.13	3.73	5.54	6.85	6.27	5.40	5.75	6.46
MnO	0.02	0.04	0.15	0.13	0.10	0.21	0.15	0.15	0.26	0.17	0.09
MgO	0.09	0.25	5.70	5.90	2.08	3.09	7.96	7.81	0.97	1.96	1.85
CaO	1.02	2.00	5.96	6.22	4.09	4.92	8.81	9.04	7.00	5.47	2.28
Na ₂ O	1.89	1.47	3.73	3.29	2.91	2.82	3.67	4.12	2.61	2.13	0.41
K ₂ O	5.20	3.45	2.82	2.73	3.83	4.47	0.57	0.65	1.14	2.33	3.37
P ₂ O ₅	0.02	0.01	0.75	0.68	0.80	0.70	0.54	0.15	0.88	0.65	0.24
Cl	н/а	н/а	н/а	0.10	н/а	н/а	н/а	н/а	0.88	н/а	н/а
H ₂ O	0.80	1.17	0.87	3.49	0.27	0.22	0.64	0.80	3.13	0.55	0.61
П.п.п.	3.35	7.39	1.53	3.31	0.54	1.34	2.01	1.84	9.30	0.54	1.84
Сумма	99.96	100.3	99.60	99.53	99.70	99.88	99.40	99.49	99.05	99.93	99.92
Sc, г/т	3.9	н/а	н/а	н/а	н/а	н/а	26.7	30	н/а	н/а	н/а
Ni	2.4	5.0	194.7	150.4	101.7	83.9	80.4	99	»	39	87
Co	0.69	1.82	44.04	41.32	27.28	23.18	32.10	38.27	»	16	17
Cr	3	140	250	195	137	76	156	194	»	18	130
V	5	23	186	159	111	103	214	247	»	88	240
Cu	н/а	н/а	34.21	33.50	22.67	30.57	35.61	н/а	»	18	н/а
Zn	»	»	163	129	130	129	92	»	»	150	160
Ga	»	»	23	22	н/а	н/а	17	»	»	29	26
Rb	144	83	60	56	25	77	15	16	»	н/а	н/а
Cs	4.0	4.0	0.3	0.3	0.4	0.95	0.27	0.39	»	»	»
Sr	87	186	753	719	606	714	600	692	1100	»	»
Ba	1180	555	1037	877	1038	1002	436	479	11700	»	»
Y	32.9	34.0	21.34	20.18	19.73	23.02	25.81	29.93	н/а	»	»
Zr	106	309	228	226	3674	351	206	233	»	»	»
Nb	16.50	н/а	65.17	68.01	21.47	20.44	39.47	45.39	»	»	»
Ta	1.03	»	4.90	3.82	1.47	1.44	2.49	3.19	»	»	»
Hf	3.55	»	5.24	3.71	8.68	8.43	4.75	5.11	»	»	»
La	42.59	»	47.95	47.48	36.24	39.93	27.13	29.59	»	»	»
Ce	81.49	»	84.84	88.01	82.37	87.33	54.52	60.20	»	»	»
Pr	9.04	»	10.59	10.0	10.44	11.24	6.51	7.08	»	»	»
Nd	32.16	»	45.40	41.95	48.52	52.36	26.98	29.24	»	»	»
Sm	6.29	»	8.77	7.85	9.99	10.81	6.12	6.53	»	»	»
Eu	0.84	»	2.64	2.38	2.79	3.00	2.03	1.98	»	»	»
Gd	7.62	»	7.82	4.29	8.18	9.15	5.62	5.94	»	»	»
Tb	0.83	»	1.00	0.90	0.99	1.10	1.06	0.98	»	»	»
Dy	5.17	»	1.00	2.94	5.19	5.90	5.03	5.28	»	»	»
Ho	1.08	»	5.51	0.48	0.85	0.99	0.95	1.05	»	»	»
Er	3.12	»	2.39	1.55	2.04	2.41	0.95	2.63	»	»	»
Tm	0.50	»	0.30	0.26	0.25	0.30	0.30	0.39	»	»	»
Yb	3.24	»	1.83	5.99	1.53	1.83	2.12	2.31	»	»	»
Lu	0.46	»	0.25	0.22	0.20	0.25	0.26	0.26	»	»	»
Pb	20	»	8.2	4.8	9.0	8.2	2.9	3.1	»	»	21
Th	13.86	»	4.51	6.93	4.57	4.51	2.67	2.63	»	»	н/а
U	2.55	»	0.97	1.31	0.86	0.97	0.83	0.82	»	»	»

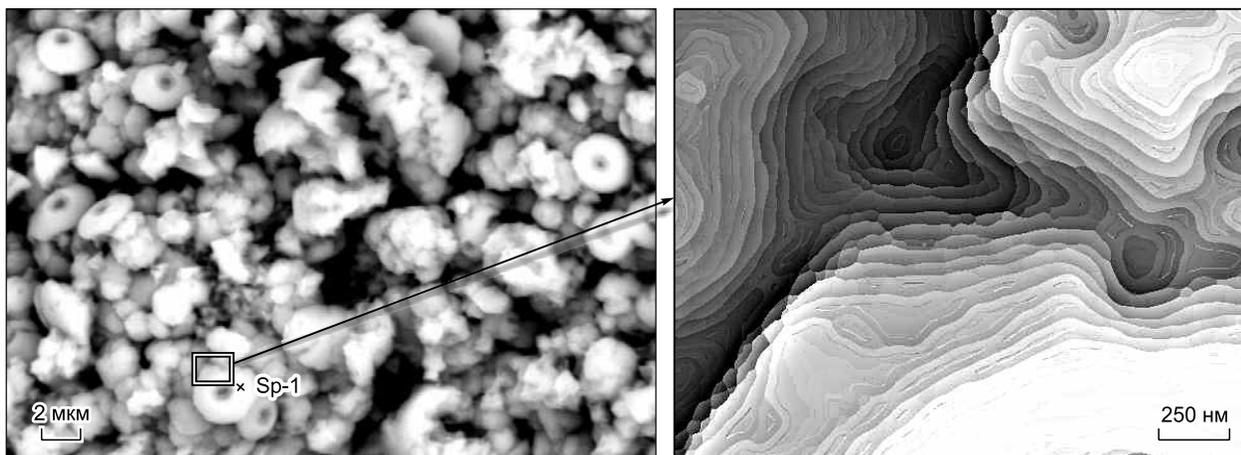
Примечание. 1, 2 — риолитовая пемза из тефроидных отложений усть-суйфунской свиты; 3, 4 — щелочные оливиновые базальты (Борисовская вулканическая постройка); 5, 6 — трахиандезиты (контаминированные базальты) (Барановская вулканическая постройка); 7—9 — Гусевское месторождение фарфоровых камней; 7, 8 — субщелочные титанистые базальты (P₂) из тефроидных отложений, 9 — углекислотный аргиллизит по базальту; 10, 11 — кембрийские углеродистые зелёные сланцы (Павловское угольное месторождение). Анализы 1—9 выполнены методом ICP-MS; анализы 10, 11 — полуколичественным спектральным методом в лаборатории аналитической химии ЦКП ДВГИ ДВО РАН (из неопубликованных материалов С.Н. Лаврика). н/а — не анализировалось.



Элемент	Sp-1		Sp-2	
	мас. %	ат. %	мас. %	ат. %
O	39.46	66.18	49.80	63.95
Mg	1.24	1.37	1.67	1.41
Al	2.05	2.04	10.65	8.11
Si	3.10	2.96	32.40	23.70
S	0.99	0.83	—	—
K	0.00	0.00	1.31	0.69
Ca	4.08	2.73	4.17	2.14
Ti	0.64	0.36	—	—
Mn	41.78	20.41	—	—
Fe	3.64	1.75	—	—
Ni	3.03	1.39	—	—
Сумма	100.00	100.00	100.00	100.00

Рис. 7. Никель-железомарганцевые конденсатные образования — продукты флюидной деструкции и металлизации оливинового базальта. Отчетливо видны трещины усыхания рудного коллоида.

Здесь и на рис. 8: железомарганцевые образования Борисовского вулкана. Съемка в обратнорассеянных электронах.

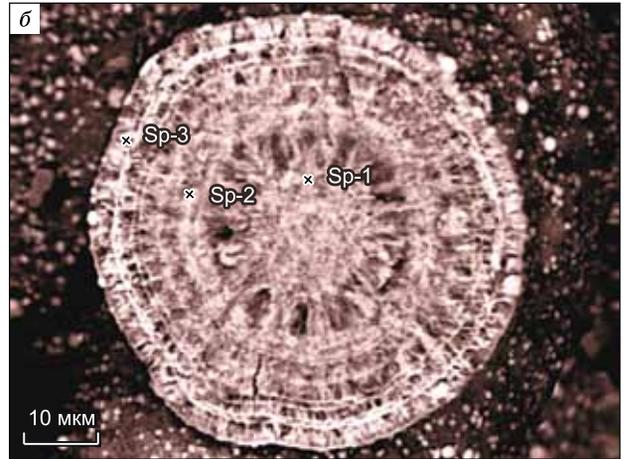


Элемент	Sp-1	
	мас. %	ат. %
O	44.22	69.50
Mg	4.31	4.45
Al	3.26	3.04
Si	1.46	1.31
Ca	2.91	1.82
Mn	36.44	16.68
Fe	1.35	0.61
Co	0.72	0.31
Ni	5.32	2.28
Сумма	100.00	100.00

Рис. 8. Никеленосные железомарганцевые «бутоны» на аналогичной коллоидной «подложке».

На врезке — нанослоистая структура «бутонов». Съемка в обратнорассеянных электронах.

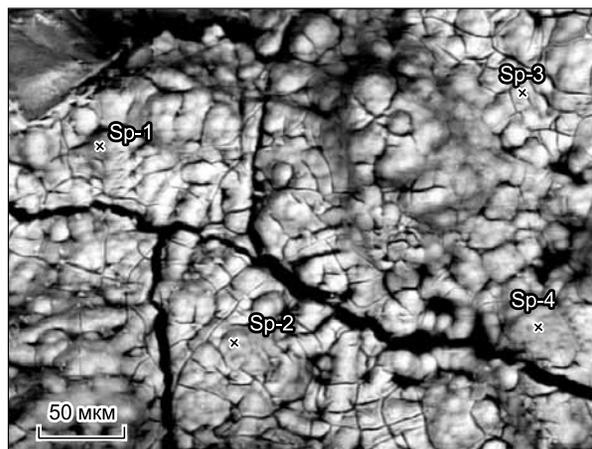
трированием бария на участках метановой разгрузки в окраинно-континентальных морских бассейнах [Астахова, 1996; Астахов и др., 2008]. С объемной углекислотной трансформацией базальтового матрикса связано массовое конденсатное отложение барий-железомарганцевого гидроксидного вещества в виде микрокорок, стяжений, пленок, заполняющих все проницаемые поверхности (рис. 16). Их минеральный состав представлен барий-марганцевыми гидроксидами: романешитом, голландитом, псиломеланом. Из примесных металлов отмечается высокая концентрация кобальта (до 8 мас. %), в количествах до нескольких мас. % присутствуют никель, медь, свинец, цинк (см. табл. 1, рис. 17). Распространены также рудные микрокорки, обогащенные Fe, Ba, P, Al, но с низкими концентрациями профилирующих Co и Ni. В целом преобладает Ba-Co-Ni тип марганцево-гидроксидного вещества.



Элемент	Sp-1		Sp-2		Sp-3	
	мас. %	ат. %	мас. %	ат. %	мас. %	ат. %
C	16.27	27.93	17.78	29.09	15.03	26.76
O	37.16	47.88	39.82	48.92	34.28	45.82
Mg	0.35	0.30	0.09	0.07	0.39	0.34
Al	6.38	4.87	8.48	6.18	4.30	3.41
Si	11.17	8.20	10.68	7.48	15.48	11.78
P	0.42	0.28	0.12	0.07	0.17	0.12
Ca	0.66	0.34	0.56	0.27	0.92	0.49
Ti	0.39	0.17	0.30	0.12	0.18	0.08
Fe	27.19	10.04	22.17	7.80	29.25	11.20
Сумма	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

Рис. 9. Червеобразные конденсаты сидерит-монтмориллонитового состава из вторичной флюидной жероды в базальте (а); поперечный разрез новообразования (б).

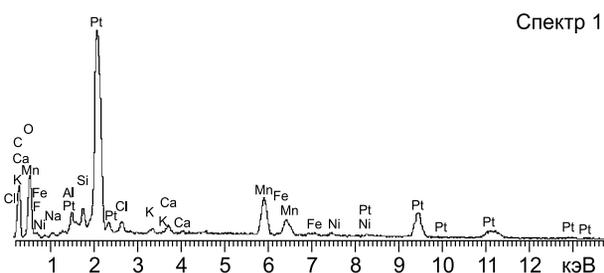
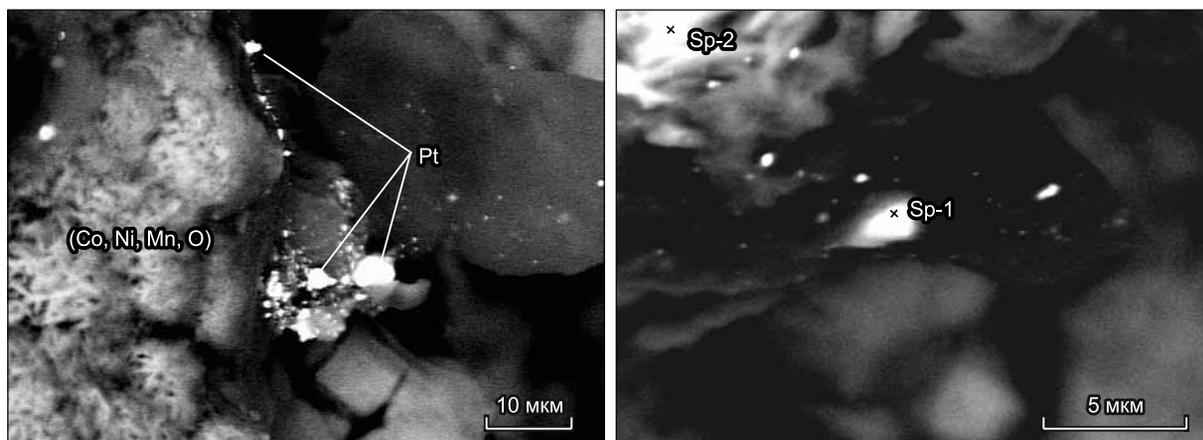
Здесь и на рис. 10, 11: железомарганцевые образования из базальтовой жерловины Де-Фриз.



Элемент	Sp-1		Sp-2		Sp-3		Sp-4	
	мас. %	ат. %						
O	37.58	60.12	35.72	61.25	34.02	60.62	37.32	63.19
F	2.48	3.34	1.99	2.88	—	—	—	—
Mg	1.30	1.37	0.57	0.64	0.47	0.55	0.92	1.02
Al	6.42	6.09	3.89	3.95	3.47	3.66	4.87	4.89
Si	10.07	9.17	4.34	4.24	5.32	5.40	5.35	5.16
Ca	2.39	1.53	2.76	1.89	2.79	1.99	2.60	1.76
Ti	0.41	0.22	0.56	0.32	0.57	0.34	0.69	0.39
Mn	24.63	11.47	33.70	16.83	34.26	17.78	31.40	15.49
Fe	11.96	5.48	13.07	6.42	16.17	8.25	13.78	6.68
Co	2.16	0.94	2.65	1.23	2.64	1.27	2.48	1.14
Ni	0.60	0.26	0.74	0.35	0.30	0.15	0.60	0.28
Сумма	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

Рис. 10. Коллоидная структура железомарганцевых микрокоралков.

Съемка в обратнорассеянных электронах.



Элемент	Sp-1		Sp-2	
	мас. %	ат. %	мас. %	ат. %
C	22.78	53.37	—	—
O	15.85	27.87	37.87	62.98
F	0.6	0.54	—	—
Na	0.53	0.65	—	—
Mg	—	—	1.78	1.95
Al	1.37	1.43	7.53	7.42
Si	1.17	1.18	3.82	3.62
Cl	1.22	0.97	—	—
K	0.46	0.33	—	—
Ca	0.94	0.66	3.00	1.99
Mn	9.45	4.84	34.40	16.66
Fe	3.41	1.72	5.22	2.49
Ni	0.95	0.46	6.37	2.89
Pt	41.51	5.99	—	—
Сумма	100.00	100.00	100.00	100.00

Рис. 11. Выделения железистой платины в микролитовом никель-железомарганцевом гидроксидном матриксе.

Съемка в обратнорассеянных электронах.



Рис. 12. Продукты газовой деструкции базальта.

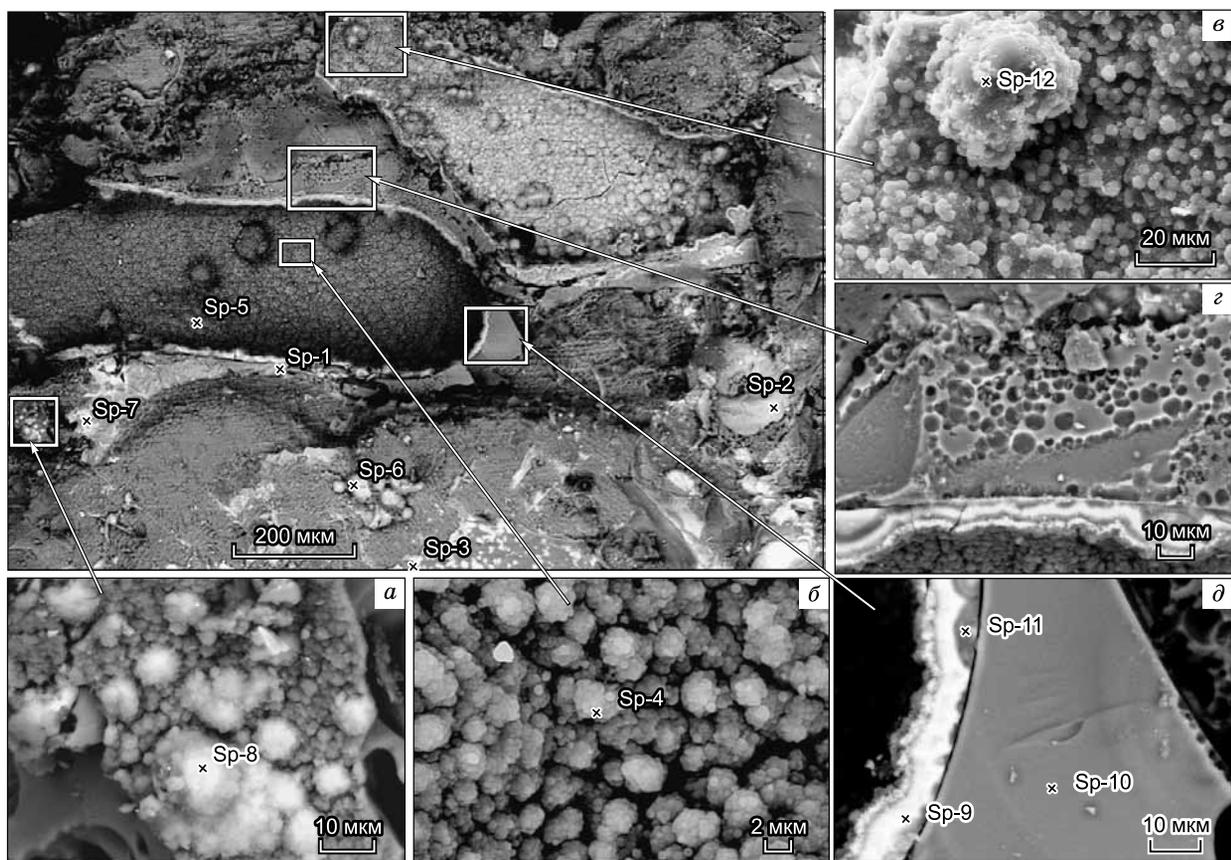
Каналы и полости — пути миграции газов, выполнены криптокристаллическими, первично-коллоидными агрегатами смектит-каолининового состава. В полостях наблюдаются пленки (черное) Се-Со-Ni-Mn гидроксидов. Здесь и на рис. 13, 14 — железомарганцевые и редкоземельные конденсатные образования Барановского вулкана.

Таблица 3. Состав минералов и железомарганцевых микрокорок из зон аргиллизации Павловской угленосной площади по данным микрозондовых определений (мас. %)

Элемент	M-6624	M-6616	M-6616	M-6616	M-6616	M-6616	M-6592	M-6594-2	M-6595-2	M-6595-2	M-6595-2							
	Sp-4	Sp-15	Sp-33	Sp-25	Sp-1	Sp-19	Sp-35	Sp-3	Sp-24	Sp-33	Sp-12	Sp-9	Sp-40	Sp-7	Sp-10	Sp-9	Sp-6	Sp-4
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
O	23.79	35.0	27.71	28.63	26.98	26.06	26.08	36.12	32.67	28.15	26.97	36.12	26.38	26.72	33.27	30.99	33.87	33.53
F	2.25	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Al	2.11	1.46	2.74	5.31	2.14	1.67	3.4	4.70	3.15	1.40	2.14	4.70	1.57	1.88	0.93	1.36	1.85	6.53
Si	0.44	0.86	0.35	—	—	0.68	0.27	0.79	1.19	—	—	0.79	—	2.54	0.19	0.36	2.10	5.17
P	0.30	6.41	0.11	—	—	2.12	0.35	1.27	0.27	—	—	1.27	—	—	—	—	0.30	—
S	—	0.26	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ca	—	0.24	—	—	—	0.56	—	—	0.30	0.16	—	—	—	0.17	—	—	—	—
K	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.33	—	—	1.56
Ti	—	—	—	—	—	1.38	—	—	—	—	—	—	—	23.35	—	—	16.99	—
V	0.19	—	0.29	—	1.32	—	0.49	0.44	0.58	0.82	1.32	0.44	0.94	—	—	—	—	—
Mn	34.25	—	39.65	37.21	43.61	16.72	37.12	—	39.6	46.10	43.61	—	45.19	3.81	49.16	42.74	9.38	34.02
Fe	5.94	29.83	2.32	1.79	2.53	7.04	1.12	47.70	4.69	0.73	2.53	47.76	1.41	—	0.57	5.55	0.41	4.16
Co	—	—	0.92	0.84	1.09	—	0.78	—	1.24	0.90	1.09	—	0.73	—	0.85	0.86	—	0.38
Ni	—	—	0.32	0.97	—	—	—	—	—	0.47	—	—	—	—	—	—	—	—
Cu	—	—	—	0.46	—	—	—	—	—	11.31	—	—	0.55	—	—	—	—	—
Zn	—	—	—	0.42	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ba	—	—	3.14	3.00	11.52	—	—	—	—	—	11.52	—	12.36	—	13.44	11.89	—	9.31
La	—	6.07	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ce	—	—	0.21	—	—	28.47	—	—	—	—	—	—	—	31.44	—	—	34.35	—
Pr	—	2.03	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Pb	22.64	0.59	14.43	8.64	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Сумма	91.90	92.50	92.20	87.26	89.18	96.36	93.26	91.06	93.66	90.04	89.18	91.06	96.10	89.90	98.75	93.95	99.27	94.37

Примечание. Прочерк — не обнаружено.

Наиболее масштабное развитие в континентальных обстановках гидроксидная (Co-Ba-Mn) минерализация газоконденсатного переходного к гидротермальному генезиса получила в кайнозойских угленосных впадинах Юго-Западного Приморья, где объемно проявлена углекислотная деструкция пород. На площади Павловской группы угленосных впадин с флюидной переработкой связано масштабное проявление низкотемпературной аргиллизации. Надугленосные терригенные отложения здесь полностью переработаны в каолиновые массы (рис. 18). Их состав отражает предельно кислотную (углекислотную) деструкцию силикатного вещества [Новиков, 2001]. Массовым распространением пользуются новообразования сидерита и железомарганцевых гидроксидных конденсатов. По своим размерным параметрам они близки океаническим коркам (рис. 19). Преобладает ванадий-алюмофосфатный гетит-ферроксицитовый рудный тип ранней стадии отложения. Для него характерны низкие концентрации марганца и профилирующих редких и цветных металлов (см. табл. 1, 3), но повышенные содержания Al, P, V; наблюдается также корреляция между V и P. Продуктивный (кобальтоносный) тип корок слагается барий-марганцевыми гидроксидами: псиломеланом, голландитом, литиофоритом, присутствуют также тодорокит, бернессит. Эти образования также широко распространены и завершают процесс конденсатного отложения, накладываясь на ферритовое вещество, локализуясь в центральных частях ферритовых линз и жилков. Для них типична Ni-Cu-Co-Mn и Pb-Mn специализация (до 7.5 мас. % Co, 11 мас. % Cu и до 23 мас. % Pb) (см. табл. 1, 3; рис. 20). Рядовые содержания кобальта в корках достигают десятых долей — первых мас. %. Геохимической особенностью состава Fe-Mn корок, образовавшихся при флюидной деструкции кембрийских зеленых сланцев, слагающих фундамент и крылья угленосных впадин, является высокое содержание в них свинца (до 23 мас. % Pb) (см. табл. 1, 3) и, соответственно, обогащение коронадитом. Это коррелирует с повышенными концентрациями свинца в сланцах (см. табл. 2). Для гидроксидных ЖМК характерно также аномальное обогащение церием. Распространены корки и эмульсионные выделения церианитового состава (см. рис. 20, 21). Для ассоциирующих с корками редкоземельных фосфатов характерен «цериевый парадокс».



Элемент	Sp-1		Sp-2		Sp-3		Sp-4		Sp-5		Sp-6	
	мас. %	ат. %										
O	33.88	61.67	43.24	66.64	31.26	60.83	55.61	70.39	52.21	68.03	38.4	65.45
Mg	—	—	—	—	0.71	0.91	0.40	0.34	0.48	0.41	—	—
Al	4.11	4.44	5.90	5.39	1.01	1.17	16.94	12.71	17.11	13.22	4.16	4.21
Si	5.28	5.47	12.13	10.65	0.70	0.78	18.45	13.30	18.51	13.74	6.55	6.37
P	0.82	0.77	0.48	0.39	—	—	—	—	—	—	0.62	0.55
K	—	—	—	—	0.41	0.32	0.22	0.11	0.51	0.27	—	—
Ca	2.53	1.84	1.49	0.92	2.36	1.83	0.36	0.18	0.46	0.24	1.44	0.98
Ti	0.03	0.63	2.38	1.22	—	—	0.32	0.14	0.56	0.24	1.27	0.72
Mn	39.23	20.79	21.69	9.73	54.72	31.01	6.27	2.31	8.70	3.30	31.52	15.67
Fe	3.65	1.91	9.78	4.32	1.01	0.56	1.41	0.51	1.45	0.54	8.70	4.25
Co	1.71	0.85	0.94	0.39	1.45	0.76	—	—	—	—	1.24	0.58
Ni	—	—	—	—	1.23	0.65	—	—	—	—	—	—
Ba	7.05	1.49	—	—	5.14	1.17	—	—	—	—	4.85	0.96
Ce	0.69	0.14	1.97	0.35	—	—	—	—	—	—	1.32	0.26
Na	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
F	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Сумма	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

Элемент	Sp-7		Sp-8		Sp-9		Sp-10		Sp-11		Sp-12	
	мас. %	ат. %										
O	36.55	61.67	31.62	59.32	27.59	55.87	47.46	61.82	30.44	54.09	36.71	62.26
Mg	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Al	4.65	4.65	3.95	4.40	2.94	3.53	9.27	7.16	4.09	4.30	4.57	4.60
Si	13.09	12.58	6.34	6.77	4.13	4.76	34.10	25.30	14.21	14.38	10.75	10.39
P	—	—	0.59	0.58	—	—	—	—	—	—	0.97	0.85
K	1.03	0.71	—	—	—	—	5.76	3.07	1.19	0.87	—	—
Ca	1.61	1.08	1.35	1.01	2.32	1.88	—	—	2.40	1.70	1.81	1.23
Ti	0.95	0.53	1.25	0.78	1.43	0.97	—	—	3.10	1.84	3.54	2.01
Mn	26.30	12.92	38.09	20.81	46.09	27.17	—	—	28.17	14.58	23.42	11.57
Fe	8.59	4.15	7.20	3.87	4.27	2.48	0.82	0.31	12.57	6.40	12.18	5.92
Co	1.03	0.47	1.29	0.66	2.27	1.25	—	—	1.23	0.60	—	—
Ni	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ba	6.21	1.22	6.52	1.43	6.51	1.54	—	—	—	—	4.59	0.91
Ce	—	—	1.81	0.39	2.44	0.56	—	—	2.04	0.41	1.45	0.28
Na	—	—	—	—	—	—	2.59	2.34	—	—	—	—
F	—	—	—	—	—	—	—	—	0.56	0.83	—	—
Сумма	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

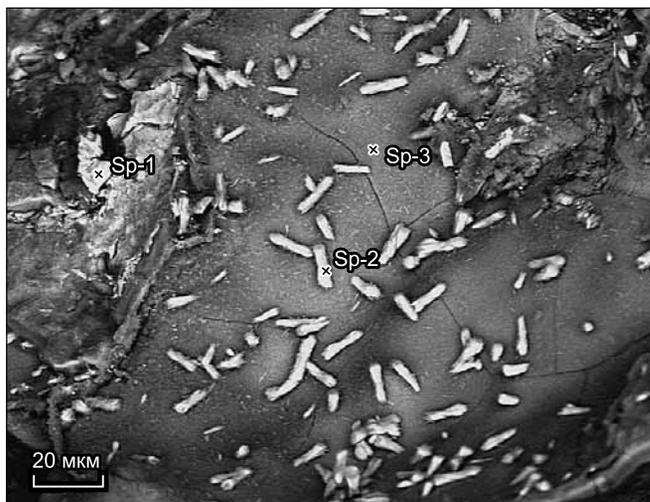
Рис. 13. Микроструктуры и состав продуктов газовой деструкции андезита.

Полость газового канала с конденсатными наноглобулярными (кватерными) новообразованиями гидроалюмосиликатного и металл-гидроксидного состава. Съемка в обратнорассеянных электронах. *a* — наноглобулярный Ce-Co-Ba-Fe-Mn гидроксидный конденсат; *b* — гидроалюмосиликатный наномикроглобулярный конденсат с примесью Fe-Mn гидроксидов выполняет газовую пору в андезите; *в* — Ce-Ba-Fe-Mn наномикроглобулярные образования на поверхности гидроксидной микрокорки аналогичного состава; *г* — газовая деструкция основной массы андезита; *д* — участок вторичного газового плавления андезита: риодацитовое стекло с микрокоркой Ce-Co-F-Mn.

ОБСУЖДЕНИЕ

Фактический и аналитический материалы по модельным объектам с проявлением железомарганцевого рудогенеза в континентальных обстановках свидетельствуют о флюидной деструкции силикатного вещества как определяющем механизме подобного рудогенеза, при важной роли углекислотной компоненты в составе флюидов, возможно, участии карбониллов. Выдержанность элементного состава рудных микрокорок, образовавшихся в результате газоконденсатных, переходных к гидротермальным процессам при флюидной деструкции, иногда резко контрастного по составу силикатного вещества, отражает этот общий механизм, в ходе которого осуществляется экстрагирование металлов при разрушении кристаллических решеток минералов и одновременно это показатель высокой селективности сорбционного процесса и сорбционной емкости Fe-Mn коллоидного вещества [Челищев и др., 1992]. Последний фактор определял универсальный характер накопления континентальными ЖМО элементов «океанического» профиля: Ni, Co, Ce. Обязательным условием их концентрирования служит высокое окислительное состояние системы, обуславливающее главный геохимический парадокс марганца [Юдович, 2012; Базилевская, 2014]: устойчивость его форм высшей валентности и соответствующих гидроксидных соединений с чрезвычайно низкой подвижностью и высокой селективной сорбционной емкостью. Проведенное моделирование процессов взаимодействия базальтов с флюидной колонной, образовавшейся при смешении магматогенных газов с перегретыми парами, резко обогащенных кислородом поверхностных вод [Бортникова и др., 2007], показало эффективное выщелачивание агрессивным газом большинства элементов «океанического» рудного профиля. Предполагается, что в области образования таких рассолов может существовать современная зона рудообразования. Подобная модель удовлетворительно объясняет генезис рассмотренных нами объектов «низкотемпературной» генерации».

Исследование ионообменных свойств Fe-Mn гидроксидов свидетельствует, что рост их изоморфной емкости происходит с увеличением содержаний марганца и степени его окисления [Челищев и др., 1992; Базилевская, Сколотнев, 2011; Новиков и др., 2014; Базилевская, 2014]. В континентальных ЖМО также наблюдается корреляция содержаний Co, Ni, Cu, Pb, Ce с ростом Mn/Fe отношения и менее вы-



Элемент	Sp-1		Sp-2		Sp-3	
	мас. %	ат. %	мас. %	ат. %	мас. %	ат. %
O	29.88	63.52	29.92	62.97	31.78	58.19
F	—	—	—	—	6.42	9.90
Al	0.48	0.60	0.83	1.03	1.76	1.91
Si	0.90	1.09	1.33	1.59	2.16	2.25
P	16.58	18.20	13.40	14.57	0.38	0.36
Ca	4.73	4.02	4.10	3.44	0.90	0.66
V	—	—	—	—	0.41	0.23
Mn	1.52	0.94	9.54	5.85	40.13	21.40
Fe	0.44	0.27	1.22	0.74	4.50	2.36
Co	—	—	—	—	0.55	0.28
Ni	—	—	—	—	0.60	0.18
Y	3.62	1.38	3.07	1.16	0.06	0.02
Ba	1.87	0.46	3.33	0.82	8.74	1.86
La	8.70	2.13	7.80	1.89	—	—
Ce	11.55	2.80	8.02	1.93	1.85	0.39
Pr	2.86	0.69	2.35	0.56	—	—
Nd	11.20	2.64	10.14	2.37	—	—
Sm	2.71	0.61	2.47	0.55	—	—
Gd	1.75	0.38	1.63	0.35	—	—
Dy	1.19	0.25	0.83	0.17	—	—
Сумма	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
Ce/Ce*	0.534	—	0.387	—	—	—

Рис. 14. Концентрирование редкоземельных фосфатов в железомарганцевой микрокорке по андезиту.

Отчетливо выражен цериевый минимум. Съемка в обратнорассеянных электронах.



Рис. 15. Каверны флюидной деструкции в базальте, выполненные смектит-сидеритовыми новообразованиями и голландитовыми конденсатными корками (черное).

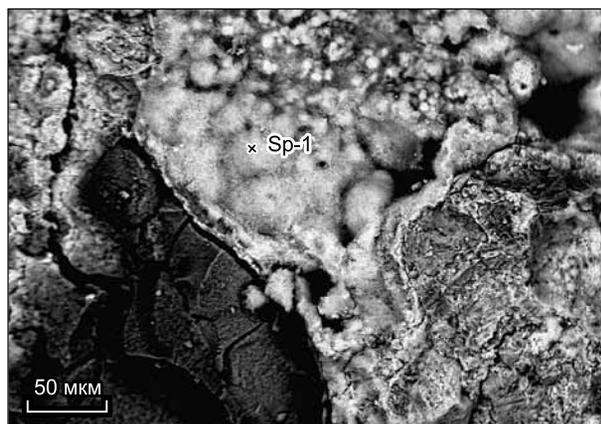
Здесь и на рис. 16, 17: апобазальтовые железомарганцевые образования, Гусевское месторождение фарфоровых камней.



Рис. 16. Металлизация базальта.

Fe-Mn гидроксидные новообразования в полостях флюидной деструкции.

раженная с накоплением бария. Выделяются два ведущих геохимических типа континентальных ЖМО: 1) существенно-железистый гетит-феррооксигитовый с повышенными концентрациями V, P, иногда As, 2) железомарганцево-гидроксидный с высокими содержаниями Co, Ba, Ni, Ce, Pb. Резкие различия их геохимического состава определенно связаны с разными зарядами железистого и марганцевого коллоидов, что приводит к специфике в сорбции металлов [Stumm, Morgan, 1981; Челищев и др., 1992; Лисицын, 1994; Дубинин, Свальнов, 2003]. На модифицированную диаграмму Бонатти [Bonatti et al., 1972] (рис. 22) (к сумме примесных металлов добавлен свинец, играющий второстепенную роль в типовых океанических КМК) вынесены составы континентальных МЖМК, полученные методами АСЭМ и микрондовыми определениями. Практически вся область составов располагается на этой диаграмме в поле гидрогенного происхождения и значительно смещена к марганцево-редкометалльной конноде. Однако механизм образования «континентальных» Fe-Mn микрокорок отчетливо не согласуется с подобным положением, определяясь газоконденсатными, переходными к гидротермальным процессами осаждения в субэраляных условиях. Повышенное содержание в микрокорках, стяжениях редких и цветных металлов определяется в том числе и размерным фактором, а также меньшей долей алюмосиликатного вещества по сравнению с типовыми океаническими гидрогенными образованиями. Тем не менее важен сам факт повышенных содержаний металлов в подобных микрообразованиях, массовое концентрирование которых в преобразованных флюидной деструкцией породах (базальтах океаниче-



Элемент	Sp-1	
	мас. %	ат. %
O	32.63	62.54
Al	0.66	0.76
Si	0.42	0.46
K	0.35	0.28
Ca	1.72	1.32
Mn	52.95	29.56
Fe	5.09	2.79
Co	0.85	0.44
Ni	1.56	0.82
Zn	0.81	0.38
Ba	2.95	0.66
Сумма	100.00	100.00

Рис. 17. Кобальт-никелевая голландитовая микрокорка на аргиллизированном базальте.

Съемка в обратнорассеянных электронах.

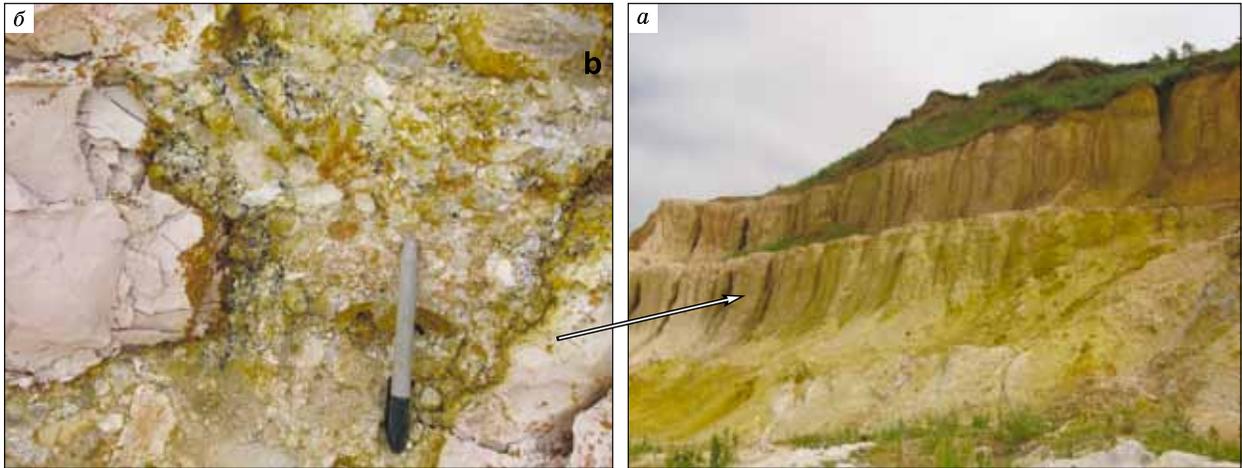


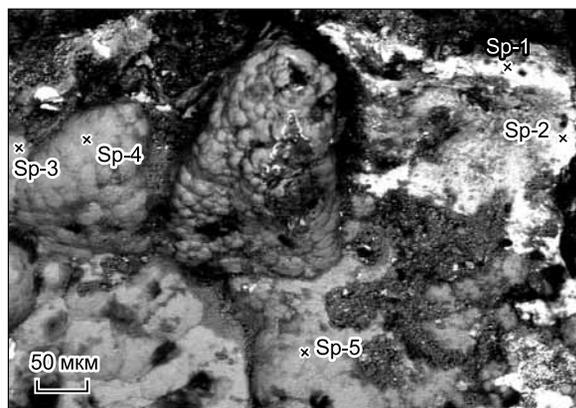
Рис. 18. Надугленосные отложения смектит-каолинитового состава с «шапкой» красноцветов (а), концентрирование железомарганцевых коллоидных новообразований (черное) в explosивно-брекчиевых надугленосных отложениях (б).

Здесь и на рис. 19—21: железомарганцевые образования по апопелитам, Павловская угленосная площадь.

ского дна) может создавать очевидный потенциал для океанического рудогенеза. Особое место в геохимической типизации континентальных кобальтоносных железомарганцевых корок занимает барий, служащий важнейшим критерием их отличия от океанических аналогов. На качественном уровне прослеживается корреляционная связь между концентрированием бария в алюмосиликатных и марганцево-гидроксидных продуктах флюидной деструкции и долей высокоуглеродистого флюида. Одновременно это отражение фоновых содержаний бария в веществе протолитов. Наиболее высокие его концентрации характерны для ЖМО из угленосных бассейнов и областей с проявлением флюидной мобилизации углистого вещества (Гусевское месторождение). Ведущими минеральными фазами континентальных корок также являются голландит, романешит, литиофорит — барийсодержащие гидроксиды марганца. Такая геохимическая специфика континентальных железомарганцевых и кобальт-марганцевых образований, при близости их состава океаническим аналогам, имеет ключевое значение и обязана кардинальным геохимическим различиям их протолитов. В глубоководных океанических областях отсутствует зрелая континентальная кора и преобладают чрезвычайно низкобариевые толеиты. Содержание бария, например, в базальтах MOR-типа составляет обычно 8—12 г/т, что на 1.0—1.5 порядка ниже рядовых коровых пород. В железомарганцевых корках Магеллановых гор в Тихом океане концентрации бария не превышают 0.1—0.2 мас. % [Новиков и др., 2014]. Отметим также высокое содержание бария в продуктах флюидной деструкции пород Японского и особенно Охотского морей [Астахова, 1996], что является косвенным свидетельством присутствия в их фундаменте зрелой континентальной коры или ее реликтов. Состав континентальных ЖМО отражает лишь слабую зависимость в концентрировании ведущей триады элементов (Co-Ni-Mn) от их содержаний в веществе протолитов, определявших лишь валовой объем образующегося рудного вещества. В то же время отчетливо проявлена эндемичность геохимического состава микрокорок, выраженная в закономерных вариациях содержаний примесных металлов в зависимости от состава протолитов. Это преобладание никель-магниевого типа МЖМК по оливиновым базальтам, Cu-Co-Pb-REE и непродуктивного Fe-P-V типов по углеродистым зеленым сланцам, обогащение фосфатами и оксидами церия при деструкции риолитовых пеплов. Последнее представляет важное отличие изученных ЖМО от типовых [Hein, Morgan, 1999] океанических аналогов. Считается, что редкоземельные элементы не образуют собственных фаз в ЖМО и в



Рис. 19. Типовая гегит-алюмоферроксигитовая-фосфор-ванадиевая корка из полостей выполнения.



Элемент	Sp-1		Sp-2		Sp-3		Sp-4		Sp-5	
	мас. %	ат. %								
O	25.41	64.50	28.01	66.38	40.62	65.24	43.03	67.77	37.05	61.96
Al	4.19	6.31	4.94	6.95	13.66	13.01	13.47	12.58	13.78	13.67
Si	4.90	7.08	5.95	8.03	1.49	1.36	–	–	1.66	1.59
P	0.88	1.16	0.85	1.05	–	–	–	–	–	–
Ca	0.35	0.35	0.28	0.26	–	–	–	–	–	–
Mn	3.09	2.29	1.39	0.96	36.23	16.95	35.48	16.27	38.45	18.73
Fe	1.31	0.95	1.30	0.88	–	–	–	–	–	–
Co	0.00	0.00	0.00	0.00	6.49	2.83	6.68	2.86	7.51	3.41
Cu	0.00	0.00	0.00	0.00	1.50	0.61	1.33	0.53	1.54	0.65
Ce	59.87	17.36	57.27	15.50	–	–	–	–	–	–
Сумма	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

Рис. 20. Кобальтоносные ЖМК и церанитовые микрокорки по пелитовым протолитам.

Съемка в обратнорассеянных электронах.

гидрогенном процессе осаждения проявляют корреляцию с железом [Elderfield et al., 1981; Свальнов, 2001]. В континентальных МЖМК прослеживается обратная корреляция Ce с Fe и прямая с Mn, а также совместное накопление REE с фосфатами. В них также установлено аномальное концентрирование церия, распределенного в виде изоморфной примеси и образующего собственные фазы: фосфаты, диоксиды, титанаты (?). Это отражает существование иного, негидрогенного механизма накопления редкоземельных металлов и без участия обменных реакций с ионами Mn^{4+} . В редкоземельных фосфатах при ассоциации с ЖМК постоянно фиксируется цериевый минимум, названный нами «цериевым парадоксом».

ВЫВОДЫ

На природных примерах описано проявление процессов флюидной (карбонил(?)-углекислотной) деструкции силикатного вещества, обуславливающее массовое образование гидроксидных железомарганцевых коллоидных конденсатов. В состав последних селективно адсорбируется типовой набор «оке-

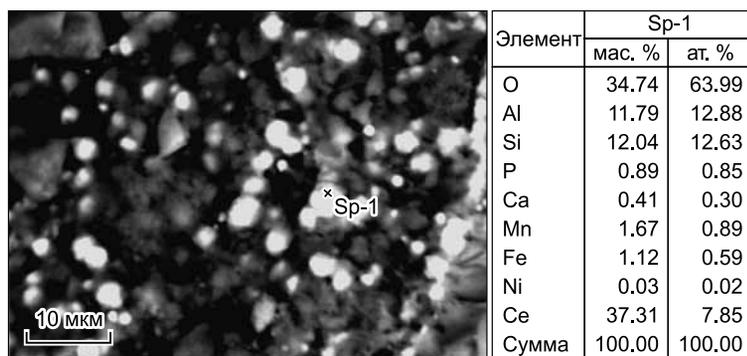
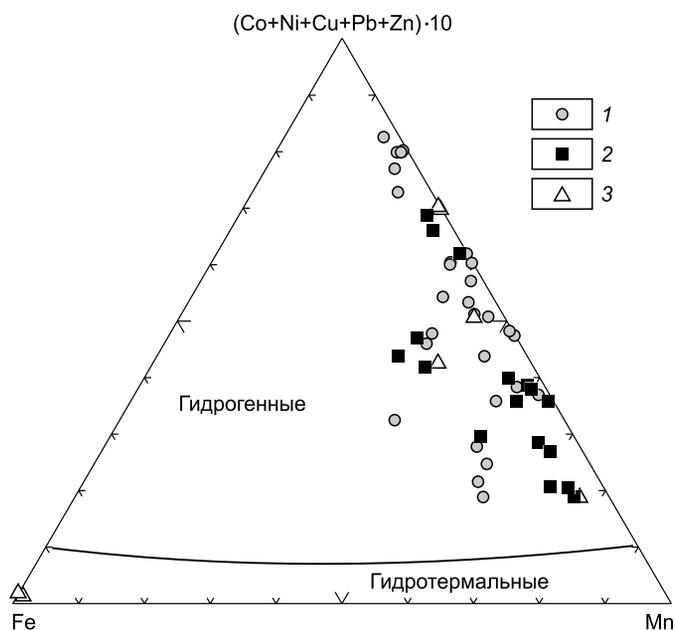


Рис. 21. Микроглобулярные церанитовые новообразования в железомарганцевом гидроксидном матрице аргиллизированных пелитов.

Съемка в обратнорассеянных электронах.

Рис. 22. Модифицированная диаграмма Бонатти.

Состав железомарганцевых микрокорок из: 1 — риолитовых тефроидов, 2 — базальтоидов, 3 — пелитовых пород угленосных впадин.



анических» элементов с концентрированием редких металлов $\sim 10^4$, при слабой зависимости от их фоновых содержаний в веществе протолитов. Механизм экстракции углеродистыми флюидами элементов группы железа (Ni, Co) («углеродистая эрозия») подтвержден экспериментальными результатами [Буянов и др., 2013]. Тесная корреляция аномальных содержаний метана совместно с марганцем выявлена и в океанических водах над зонами разгрузки гидротермальных растворов на всех участках современного рудоотложения в осевых зонах COX [Charlow et al., 1991]. На ранней стадии важную роль могли играть карбонильные соединения, обладающие способностью легко образовывать комплексы и транспортировать металлы группы железа (Ni, Co) [Сыркин, Бабин, 1986]. Процессы флюидной деструкции базальтов океанического дна при взаимодействии с углекислотными флюидами (потоками окисляющегося метана) могут сопровождаться образованием аналогичных микрофаз Ni-Co-железомарганцевых гидроксидов, легко вовлекаемых в длительный цикл гидрогенного режима. Это, возможно, решает проблему источника металлов для океанических ЖМО.

ЛИТЕРАТУРА

- Акимцев В.А., Шарапов В.Н.** Магматическая рудная минерализация в основных породах Средне-Атлантического хребта // Геология рудных месторождений, 1996, т. 38, № 4, с. 333—344.
- Андреев С.И.** Металлогения железомарганцевых образований Тихого океана. СПб., Недра, 1994, 191 с.
- Астахов А.С., Астахова Н.В., Саттарова В.В., Свининников А.И., Грецкая Е.В., Ващенко Н.Г., Иванов М.В.** Осадконакопление и рудогенез во впадине Дерюгина. Владивосток, Дальнаука, 2008, 284 с.
- Астахова Н.В.** Баритовая минерализация в осадках окраинных морей Западной части Тихого океана // Тихоокеанская геология, 1996, т. 15, № 5, с. 103—109.
- Асхабов А.М.** Кватеронная концепция: основные идеи и некоторые приложения // Изв. Коми НЦ УрО РАН, 2011, № 7, с. 10—77.
- Базилевская Е.С.** К вопросу формирования химического состава железомарганцевых конкреций и кобальтоносных корок на океаническом дне // ДАН, 2014, т. 457, № 4, с. 451—454.
- Базилевская Е.С., Сколотнев С.Г.** Железомарганцевые образования подводных гор Бразильской котловины (Южная Атлантика) // ДАН, 2011, т. 439, № 4, с. 499—503.
- Бортникова С.Б., Шарапов В.Н., Бессонова Е.П.** Гидрохимический состав источников фумарольного поля Донного Мутновского вулкана (Южная Камчатка) и проблемы их связи с надкритическими магматическими флюидами // ДАН, 2007, т. 413, № 4, с. 530—534.
- Бутузова Г.Ю.** Дискуссионные проблемы гидротермально-осадочного рудогенеза // Современные проблемы геологии. М., Наука, 2004, с. 575—605.
- Буянов Р.А., Мишаков И.В., Ведягин А.А.** Углеродистая эрозия изделий на основе металлов подгруппы железа и их сплавов // ДАН, 2013, т. 448, № 3, с. 314—317.
- Главатских С.Ф.** Металлообразование в продуктах эксгаляций Большого трещинного извержения (Камчатка) // Вулканология и сейсмология, 1995, № 4—5, с. 193—214.
- Дистлер В.В., Диков Ю.П., Юдовская М.А., Чапыгин И.В., Булев М.И.** Платинохлор-фосфор-углеводородные комплексы в вулканических флюидах. Первая находка в земной обстановке // ДАН, 2008, т. 420, № 1, с. 628—631.

Дубинин А.В., Свальнов В.Н. Геохимия марганцево-рудного процесса в океане по данным изучения редкоземельных элементов // Литология и полезные ископаемые, 2003, № 2, с. 115—125.

Жузе Т.П. Сжатые газы как растворители. М., Наука, 1974, 111 с.

Лисицын А.П. Маргинальный фильтр океана // Океанология, 1994, т. 34, № 5, с. 735—747.

Максимов С.О., Сахно В.Г. Геохронология базальтового вулканизма Шуфанского плато (Приморье) // ДАН, 2008, т. 422, № 3, с. 359—364.

Максимов С.О., Сахно В.Г. Первые данные U-Pb (SHRIMP-II) изотопного датирования по цирконам пепловых отложений из кайнозойских впадин Юго-Западного Приморья // ДАН, 2011, т. 439, № 2, с. 222—236.

Максимов С.О., Сафронов П.П. Образование кобальтоносных железомарганцевых корок при флюидной деструкции силикатного вещества // ДАН, 2016, т. 466, № 4, с. 467—472.

Максимов С.О., Сафронов П.П., Чекрызов И.Ю., Кузьмина Т.В. Флюидная природа углеродизации и объемной аргиллизации на Гусевском месторождении фарфоровых камней (Южное Приморье) // ДАН, 2012, т. 444, № 4, с. 434—439.

Мельников М.Е. Месторождения кобальтоносных марганцевых корок. Геленджик, Южморгеология, 2005, 230 с.

Набоко С.И., Ляпунов С.М., Главатских С.Ф. Поведение редкоземельных элементов в процессе поструптивного метасоматоза и рудообразования (на примере БТТИ) // Вулканология и сейсмология, 1988, № 3, с. 56—70.

Новиков В.М. Кайнозойские и мезозойские рудоносные коры выветривания на окраинах Азии. Статья I. Геология, полезные ископаемые // Изв. вузов. Геология и разведка. 2001, № 2, с. 36—52.

Новиков Г.В., Мельников М.Е., Богданова О.Ю., Викентьев И.В. Природа кобальтоносных железомарганцевых корок Магеллановых гор Тихого Океана. Сообщение 1. Геология, минералогия, геохимия // Литология и полезные ископаемые, 2014, № 1, с. 3—25.

Свальнов В.Н. Океанские марганцевые микроконкреции как индикаторы условий седиментации // Тихоокеанская геология, 2001, т. 20, № 6, с. 57—69.

Середин В.В. Редкоземельная минерализация в позднекайнозойских эксплозивных структурах (Ханкайский массив, Приморье) // Геология рудных месторождений, 1998, т. 40, № 5, с. 403—418.

Середин В.В., Томсон И.Н. Металлоносные железомарганцевые конкреции кайнозойских континентальных впадин: пример уникально высоких накоплений церия в природных объектах // ДАН, 2000, т. 372, № 5, с. 668—672.

Сыркин В.Г., Бабин В.Н. Газ выращивает металлы. М., Наука, 1986, 190 с.

Челищев Н.Ф., Грибанова Н.К., Новиков Г.В. Сорбционные свойства океанических железомарганцевых конкреций и корок. М., Недра, 1992, 317 с.

Шарапов В.Н., Акимцев В.А., Ащепков И.В., Черепанов А.Н. К физико-химической динамике отложения компонентов из магматогенной газовой фазы над мантийными магматическими очагами базитового расплава // Геохимия, 2004, № 12, с. 1271—1284.

Юдович Я.Э. Парадоксы геохимии марганца // Вестн. ИГ Коми НЦ, УрО РАН, 2012, № 5, с. 19—24.

Bonatti E., Kreamer T., Rydell H. Classification and genesis of submarine manganese deposits // Ferromanganese deposits on the ocean floor / Ed. D.R. Horn. NSF, Wash., D.C. Nat. Sci. Found., 1972, p. 149—166.

Charlou J.L., Bougault H., Appriou P., Nelsen T., Rona P. Different TDM/CH₄ hydrothermal plume signatures: TAG site at 26°N and serpentinized ultrabasic diapir at 15°05' N on the Mid-Atlantic Ridge // Geochim. Cosmochim. Acta, 1991, v. 55, p. 3209—3222.

Elderfield H., Hawkesworth C.J., Greaves M.J., Calvert S.E. Rare earth element zonation in Pacific ferromanganese nodules // Geochim. Cosmochim. Acta, 1981, v. 45, p. 1231—1234.

Fodor R.V., Jacobs R.S., Bauer G.R. Hollandite in Hawaiian basalt: a relocation site for weathering-mobilized elements // Miner. Mag., 1994, v. 58, p. 589—596.

Halbach P., Kriete C., Prause B., Puteanus D. Mechanism to platinum concentration in ferromanganese seamount crusts // Chem. Geol., 1989, v. 76, p. 95—106.

Hein J.R., Morgan C.L. Influence of substrate rocks on Fe-Mn crust composition // Deep-Sea Res. I, 1999, v. 46, p. 855—875.

Manheim F.T. Marine cobalt resources // Science, 1986, v. 232, p. 553—684.

Stumm W., Morgan J.J. Aquatic chemistry. N.Y., John Wiley and Sons, 1981, 780 p.