

© И. М. Варенцов, 2012

Геологический институт РАН, Москва

## **Со- и Pt-СОДЕРЖАЩИЕ ЖЕЛЕЗОМАРГАНЦЕВЫЕ КОРКИ ПОДВОДНЫХ ГОР АРХИПЕЛАГА МАРШАЛЛОВЫХ ОСТРОВОВ**

### **Геохимическая история формирования**

*Светлой памяти  
Георгия Николаевича Орловского*

*Изменение концентраций и форм редокс-чувствительных элементов в слоях корок рассматривается как геохимическая летопись, в которой записана история их аккумуляции.*

#### **Введение (формулировка задачи)**

Богатые Со и Pt железомарганцевые корки (FeMnK) являются весьма распространенным типом аутигенных оксигидроксидных образований, обрастающих поднятия океанского дна: подводные горы, хребты. Большинство подводных гор внутриплитных областей Тихого океана характеризуется сравнительно плоскими вершинами (гайоты). Они распространены, как впервые было показано Хессом [28], преимущественно в западных – центральных областях океана: восточнее Бонинской и Марианской островных дуг. Эти структуры на ранних этапах их геологической истории представляли собой активные вулканические постройки, нередко связанные с мантийными плюмами и/или диапирами [12, 11, 31]. Данные, полученные по Международной программе глубоководного океанского бурения (IPOD-DSDP) на примере подводных гор Вэйк-Неккер (Mid-Pacific Mountains), Поднятия Хесса [51-53] позволяют считать, что основные события геохимической эволюции океана зарегистрированы в химическом, минеральном составе слоёв FeMnK. Однако, крупные подводные эрозионные эпизоды в седиментологической истории океана проявляются в разрушении, денудации сравнительно древних слоев корковидных нарастаний. Подобная неполнота регистрации может создать искаженные представления о геодинамических и седиментационных процессах. На основании изотопного ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ) и традиционного определения возраста по остаткам наннофоссилий из корковых слоев установлено, что рост FeMnK на подводных горах и хребтах постюрского времени начался, по меньшей мере, в позднем мелу с активным развитием в неогене – голоцене [36, 8, 7, 21, 43]. Необходимо подчеркнуть, что относительно ранние этапы их формирования сопровождалась интенсивной гидротермальной активностью продолжительностью до нескольких десятков миллионов лет, которая заметно влияла на седиментацию сопредельных регионов [14, 17, 18]. В этой связи важно учитывать спрединговое перемещение литосферной плиты, её погружение, разрастание структур и эвстатические колебания уровня океана.

Согласно расчётам Л.А. Савостина [10], основанным на анализе распределения магнитных аномалий, скорость наращивания океанской коры в верхнем мелу ~ 4 км<sup>2</sup>/год, что на 33% больше, чем в настоящее время (3 км<sup>2</sup>/год). Палеогеодинамические реконструкции, выполненные Л.П. Зоненшайном и В.В. Хаиным [1], позволяют проследить в западных – центральных районах Тихого океана перемещение в северо-западном направлении литосферной плиты с развитыми на ней подводными горами (гайотами). Становление вулканических построек происходило, преимущественно, в среднем – позднем мелу (110-65 млн. лет назад) в тектонически активной области южных широт (20-30° ю.ш.), где и в настоящее время происходит зарождение новых подводных вулканов и вулканических островов (О.Г. Сорохтин, см. [1]).

Задача данной статьи – в анализе эволюции геодинамических, океанографических характеристик данного региона, особенностей геохимии, зарегистрированных в слоях FeMnK. Ранее подобная попытка предпринималась нами на основе изучения FeMnK подводных гор Центральной Атлантики [ 2-6, 54-56].

### **Геологические и седиментологические данные района**

Подводные горы, включая гайоты и атоллы, являются весьма существенными морфоструктурными элементами Центрально-Тихоокеанской плиты в районе Маршалловых островов. Согласно батиметрическим картам и данным сейсмоакустической съёмки в этом районе, установлено более 90-100 подводных гор и атоллов [29-32]. В большинстве случаев вершины и верхние части склонов гор покрыты интенсивно развитыми FeMnK (табл. 1-4). Как правило, эти подводные горы являются крупными структурами, состоящими из нескольких вулканических сооружений.

Например, подводная гора Уджлан (Udjlan Seamount) состоит из 5 крупных вулканических построек, пересекаемых рифтовыми зонами СЗ и СВ простирания (рис. 1). Изучение фаунистических остатков из литифицированных отложений, данные магнитных аномалий и изотопные датиров-

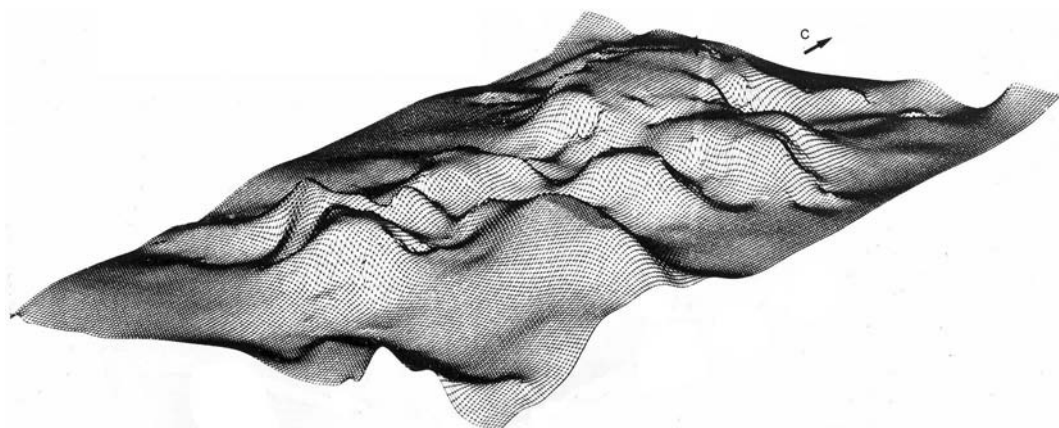


Рис. 1. Схематическая карта рельефа подводной горы Уджлан (Udjlan Seamount). Обращает на себя внимание наличие нескольких вершин этого комплекса вулканических построек [31]

**Химический состав Fe-Mn оксигидроксидных корок подводных гор района  
Маршалловых островов [36]**

Элемент	Маршалловы острова							
	Fe-Mn корки, в целом				Поверхностная часть (прослой) Fe-Mn корки ( $\leq 0,5$ мм)			
	№ (число проб)	Миним.	Максим.	Средн.	№ (число проб)	Миним.	Максим.	Средн.
Fe (% вес.)	61	7,2	18,1	12,2	17	10,8	15,6	13,8
Mn (% вес.)	61	12,0	24,1	18,8	17	21,0	26,5	23,2
Mn/Fe	61	-	-	1,54	17	-	-	1,69
Si (% вес)	61	0,55	5,10	2,11	17	1,27	3,93	2,67
Na (% вес)	61	1,06	1,65	1,32	17	1,44	1,94	1,67
Mg (% вес)	61	0,66	1,40	0,89	17	0,95	1,23	1,08
K (% вес)	61	0,25	0,68	0,39	17	0,38	0,44	0,41
Ca (% вес)	61	1,69	12,90	5,15	17	2,42	2,89	2,59
Ti (% вес)	61	0,43	1,13	0,79	17	0,65	0,96	0,77
Al (% вес)	61	0,14	1,61	0,53	17	0,24	0,50	0,36
P (% вес)	61	0,22	4,70	1,51	17	0,37	0,51	0,43
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup> (% вес)	61	3,1	10,6	6,0	17	6,3	8,0	7,0
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup> (% вес)	61	7,5	26,9	19,0	17	13,4	15,6	14,5
CO <sub>2</sub> (% вес)	61	0,31	2,50	0,95	17	0,58	1,20	0,90
ППИМ (% вес)	48	20,2	39,2	31,9	17	27,4	31,7	29,8
Va (г/т)	61	920	4300	1597	17	800	950	876
Co (г/т)	61	1900	10900	5136	17	7000	16000	9871
Cu (г/т)	61	250	2300	841	17	139	330	218
Mo (г/т)	61	200	730	410	17	310	460	377
Ni (г/т)	61	2600	8400	4166	17	3600	5400	4518
Sr (г/т)	61	1100	1800	1367	17	1300	1400	1359
V (г/т)	61	380	760	524	17	560	700	611
Y (г/т)	61	82	430	204	17	160	190	180
Ce (г/т)	61	470	1900	835	17	650	980	775
As (г/т)	61	76	250	166	17	200	240	215
Gd (г/т)	61	1,5	4,8	2,9	17	3,4	5,4	4,2
Cr (г/т)	60	1,0	96,0	11,1	17	3,0	8,5	5,6
Pb (г/т)	61	830	2800	1273	17	1400	1900	1606
Zn (г/т)	61	510	1100	643	17	580	670	624
Pt (мг/т)	20	190	1000	489	-	-	-	-
Pd (мг/т)	12	1,1	4,5	2,6	-	-	-	-
Rh (мг/т)	20	11,0	44,0	23,5	-	-	-	-
Ru (мг/т)	20	6,0	23,0	14,1	-	-	-	-
Ir (мг/т)	20	3,9	10,0	6,0	-	-	-	-
Глубина (м)	61	114,0	2553,0	1813,1	17	1263,0	2090,0	1784,7
Толщина (мм)	61	2,00	140,00	44,66	-	-	-	-

ки абсолютного возраста позволяют считать, что значительное большинство поднятий района Маршалловых островов являются типичными внутриплитными подводными горами позднемелового возраста. В постмеловое время в рассматриваемых регионах отмечались крайне незначительные проявления или полное отсутствие вулканической, гидротермальной активности, что нашло свое отражение в литологии, минералогии и геохимии осадков и FeMnK [39, 29-32, 50-53]. Обнаженные скалистые участки привершинных частей подводных гор покрыты толстыми корками с характерной глобулярной, почковидной поверхностью.

Среди коренных пород субстрата наибольшим развитием (в порядке убывания) пользуются брекчии, базальты, гиалокластиты (включая вулка-

Таблица 2

Химический состав Fe-Mn оксигидроксидных корок подводных гор Тихого океана [33]

Элемент	Тихий океан				Центральная часть Тихого океана
	Fe-Mn корки				
	№ (число проб)	Миним.	Макс.	Среднее	Среднее
Fe (% вес.)	802	5,980	22,95	16,89	15,7
Mn (% вес.)	773	15,100	38,79	25,02	23,0
Mn/Fe	-	-	-	1,48	1,46
Si (% вес.)	542	0,610	6,99	3,42	4,22
Na (% вес.)	293	0,207	3,42	1,74	-
Mg (% вес.)	632	0,710	2,39	1,16	-
K (% вес.)	443	0,064	1,01	0,54	-
Ca (% вес.)	655	1,410	5,97	2,83	-
Ti (% вес.)	675	0,102	2,46	1,12	1,08
Al (% вес.)	746	0,064	2,50	0,95	-
P (% вес.)	653	0,025	1,88	0,51	0,91
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup> (% вес.)	281	3,78	17,59	8,73	-
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup> (% вес.)	563	4,00	37,93	16,45	-
CO <sub>2</sub> (% вес.)	63	0,086	2,21	0,54	-
ППМ (% вес)	-	-	-	-	-
Ba (г/т)	401	842	4300	1850	-
Co (г/т)	805	290	30200	8700	7900
Cu (г/т)	603	130	5500	800	1200
Mo (г/т)	399	171	1493	569	-
Ni (г/т)	773	1200	15360	4600	4700
Sr (г/т)	444	827	2453	1671	-
V (г/т)	399	249	1600	695	-
Y (г/т)	264	83	501	188	-
Ce (г/т)	264	61	2849	1232	-
As (г/т)	255	140	3430	292	-
Gd (г/т)	271	7	14	4	-
Cr (г/т)	-	-	-	-	-
Pb (г/т)	476	154	3700	1921	1700
Zn (г/т)	460	100	8712	734	-
Pt (мг/т)	8	1,639	12,935	4,840	-
Глубина (м)	819	598	6890	2011,80	-

нический туф), известняки, нередко фосфатизированные, вулканокластические песчаники, алевролиты, аргиллиты, фосфориты, литифицированные железняки [30-32].

Определение остатков фораминифер позволяет датировать возраст брекчии подводной горы Лайклеп [31] как кампанский. В целом, в обсуждаемом районе не наблюдались вулканические постройки моложе мелового возраста, что согласуется с палеомагнитными данными.

### Строение и минералогия

Толщина FeMnK обычно меняется от тончайшей пленочной пигментации субстрата (доли мм) до 180 мм, средн. 44,7 мм (табл. 1). Поверхность таких нарастаний в большинстве случаев глобулярная, почковидная. Как правило, FeMnK характеризуются слоистой текстурой, представленной отдельными прослоями (до 7), различающимися строением, минеральным и химическим составом.

На основании изотопных датировок  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  и измерения вариаций Sr и Nb [20, 36], а также исходя из результатов изучения сравнительно мощных (105-120 мм) корок в районе Маршалловых островов, определено, что начало их формирования ограничено возрастным интервалом 31-18 млн. лет. Если учесть, что с позднего эоцена – раннего олигоцена в океанографической истории центральной части Тихого океана доминировали эрозийные перерывы, то этот геохронологический интервал может быть принят за начало масштабного накопления корок [50-53, 31].

Информация о минеральном составе FeMnK базируется на результатах, полученных методами рентгеновской дифракции. В первом приближении они могут быть сопоставлены с данными аналитической электронной микроскопии полигонных исследований FeMnK Атлантики [5,6]. Установлено, что главными минералами корок является смесь вернадита и рентгеноаморфных Fe-Mn оксигидроксидов, по которым развиваются подчиненные количества 10 манганата, интерпретируемого во многих работах как «тодорокит», и гётит [31, 36].

### Геохимия главных, рассеянных элементов, РЗЭ и Pt

**Главные компоненты.** Несмотря на то, что среднее содержание Mn и Fe в корках Маршалловых островов (МО) несколько ниже, чем в подобных накоплениях Тихого океана (ТО) в целом или в центральных областях этого бассейна (ЦТО), средние значения отношений Mn/Fe различаются весьма несущественно (таб. 1, 2):

Mn/Fe: 1,54 (МО)...1,48 (ТО)...1,46 (ЦТО)

Сопоставление средних содержаний Si, Ti и Al определенно свидетельствуют о пониженном поступлении в зону седиментации рассматриваемых регионов терригенного, биогенного, эдафогенного и эолового материала.

Si – 2,19 (МО)...3,42 (ТО)...4,22 (ЦТО) Al – 0,53 (МО)...0,95 (ТО)

Ti – 0,79 (МО)...1,12 (ТО)...1,08 (ЦТО)

Сопоставлении средних содержаний ряда компонентов для корок в целом (КЦ) и их поверхностных прослоек толщиной  $d \leq 0,5$  мм (ПП) может свидетельствовать о существенных геохимических различиях обстановок этих геохронологических интервалов (табл. 1, 3).

Mn/Fe – 1,54 (КЦ)...1,69 (ПП) Co (г/т) – 5136 (КЦ)...9 871 (ПП)

Al (% , вес.) – 0,53 (КЦ)...0,36 (ПП) Cu (г/т) – 841(КЦ)...218 (ПП)

P (% , вес.) – 1,51 (КЦ)...0,43 (ПП) As (г/т) – 166(КЦ)...215 (ПП)

Ca (% , вес.) – 5,15 (КЦ)...2,59 (ПП) Cd (г/т) – 2,9(КЦ)...4,2 (ПП)

Ba (г/т) – 1597(КЦ)...876 (ПП) Pb (г/т) – 1273(КЦ)...1606 (ПП)

Более определённые выводы о геохимической истории формирования FeMnK могут быть сделаны из анализа послойного распределения ряда главных, рассеянных и РЗЭ (табл. 1-5, рис. 2) для Тихого океана и некоторых выбранных типичных подводных гор района архипелага Маршалловых островов.

### Специфика распределения Co

Для Co характерна неизменная, ярко проявленная для всех подводных гор региона, закономерность распределения (табл. 1-5; рис. 2): минимальные концентрации свойственны нижним базальным прослоям, тогда как максимальные характерны для самых верхних их частей.

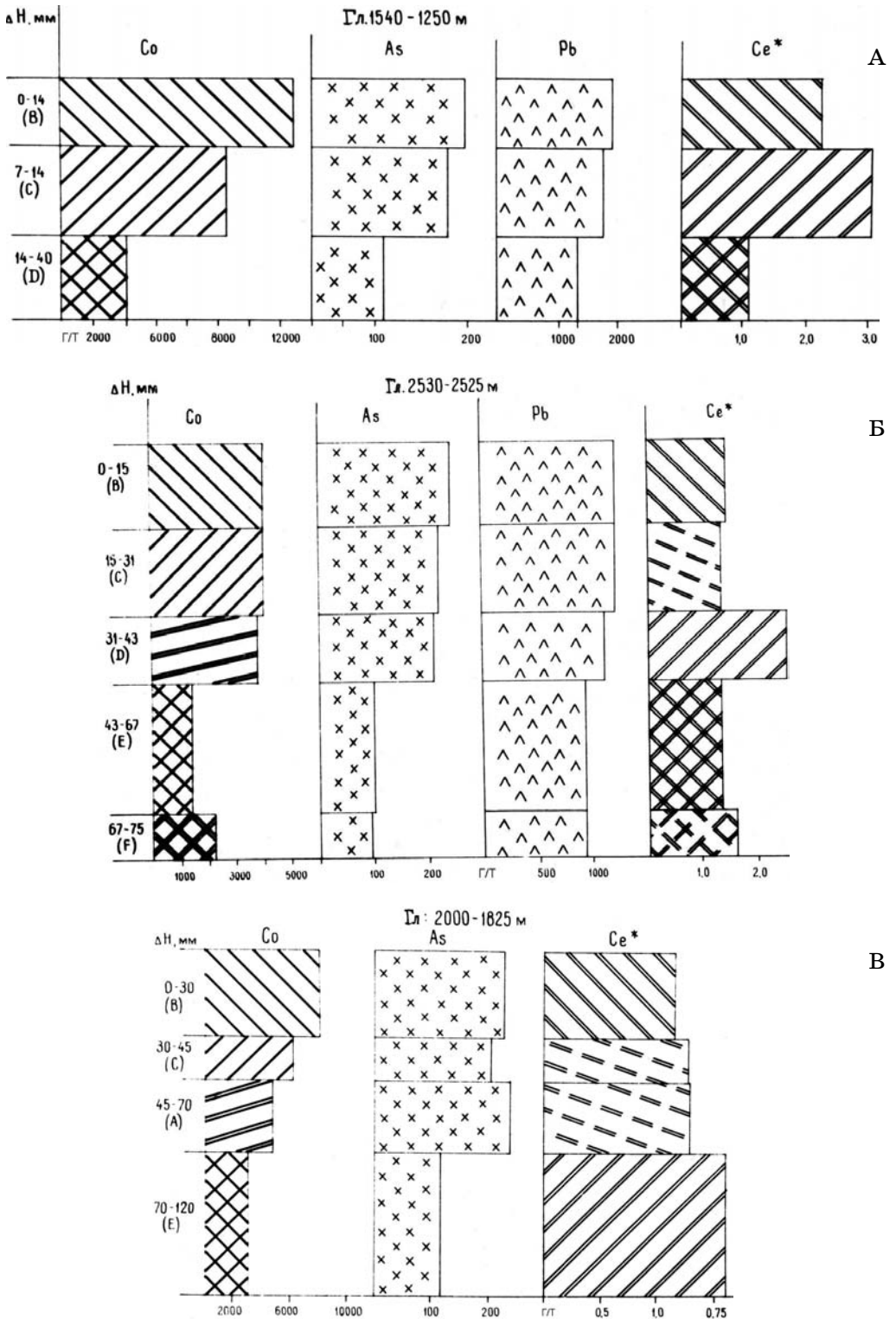


Рис. 2. Распределение Co, As, Pb, Ce\* в слоях Mn-Fe корок подводных гор района архипелага Маршалловых островов. Составлено по аналитическим данным [31], см. табл. 32–39/1.3). А – подводная гора Лук (Look Seamount). Б – подводная гора Лами (Lami Seamount). В – подводная гора Уджлан (Ujlan Seamount)

Таблица 3

Средние содержания Fe, Mn, Al, P, Co, Cu, Ni (% вес.) и Pt (г/т) в различных частях Fe-Mn корок района Маршалловых о-вов и центральных областей Тихого океана [31, 32]

	Fe	Mn	Mn/Fe	Al	P	Co	Cu	Ni	Pt
Все корки в целом, n=61, (Pt=20)	12,2	18,8	1,54	0,53	1,51	0,51	0,08	0,42	0,49
Поверхностная часть корок ≤ 5 мм, n= 17	13,8	23,2	1,68	0,36	0,43	0,99	0,02	0,45	-
Корки в целом толщина ≤ 20 мм, n= 18	12,9	20,3	1,57	0,56	0,95	0,67	0,08	0,44	-
Корки в целом толщина 20 –100 мм, n=47 (Pt= 19)	11,9	18,4	1,55	0,51	1,66	0,46	0,09	0,41	0,50
Корки в целом толщина ≥ 100 мм, n=7, (Pt=5)	12,2	17,5	1,43	0,48	1,91	0,44	0,08	0,37	0,40
Корки в целом с содержанием Co ≥ 0,95%, n=6, Pt=1	12,2	23,1	1,89	0,31	0,35	1,01	0,04	0,50	0,19
Корки, среднее, Центральные области Тихого океана, n=311 (Pt=29)	15,7	23,0	1,46	-	0,91	0,79	0,12	0,47	0,24

Примечание: n – число проб; Pt – число анализов с определением платины.

Таблица 4

Содержание главных, рассеянных элементов и платиноидов в Fe-Mn корках. Подводная гора Уджлан район Маршалловых островов [31, 32]

Элемент	D14				
	D14-1A	D14-1B	D14-1C	D14-1D	D14-1E
Fe (% вес.)	11,3	14,9	15,7	17,2	9,6
Mn (% вес.)	17,7	23,3	21,9	22,0	17,9
Mn/Fe	1,57	1,56	1,39	1,28	1,86
Si (% вес.)	1,73	2,24	2,81	1,68	1,03
Na (% вес.)	1,31	1,52	1,57	1,51	1,21
Mg (% вес.)	0,81	1,00	1,00	1,00	0,71
K (% вес.)	0,35	0,40	0,46	0,35	0,30
Ca (% вес.)	6,20	2,27	2,26	3,10	9,50
Ti (% вес.)	0,74	1,04	1,22	0,86	0,55
Al (% вес.)	0,38	0,46	0,74	0,50	0,21
P (% вес.)	2,00	0,33	0,31	0,65	3,30
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup> (% вес.)	4,9	7,2	7,2	8,5	6,2
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup> (% вес.)	21,0	15,0	13,5	13,0	15,5
CO <sub>2</sub> (% вес.)	1,10	0,49	0,43	0,54	1,60
ППП (% вес.)	33,3	29,9	29,0	29,2	29,2
Ba (г/т)	1400	1300	1700	1900	1600
Co (г/т)	4500	8000	6100	4800	3000
Cu (г/т)	1100	690	1100	1400	940
Mo (г/т)	380	460	410	580	450
Ni (г/т)	3900	4900	4600	5200	3500
Sr (г/т)	1300	1500	1500	1500	1400
V (г/т)	470	560	580	720	480
Y (г/т)	200	170	140	190	220
Ce (г/т)	880	800	910	890	1100
As (г/т)	130	230	210	240	120
Cd (г/т)	2,6	3,2	2,9	3,0	2,3
Cr (г/т)	5,0	8,0	7,5	3,5	4,0
Pb (г/т)	1000	1400	1200	1100	1200
Zn (г/т)	650	600	680	810	590
Au (мг/т)	<10	-	-	-	-
Pt (мг/т)	470	-	-	-	-
Pd (мг/т)	2,5	-	-	-	-
Rh (мг/т)	21,0	-	-	-	-
Ru (мг/т)	13,0	-	-	-	-
Ir (мг/т)	5,1	-	-	-	-
Интервал, мм	B 0-120	L 0-30	L 30-45	L 45-70	L 70-120

Слой корки: 1А – наружный, плотный, массивный, тонкослоистый, сложенный вернадитом (100%); 1В- пористый, столбчатого строения, поры, полости выполнены осадками, сложен вернадитом (100%); 1С- плотный, массивный, глобулярный, примечателен резкий контакт со слоем 1В, сложен вернадитом (92%), примесью апатита и гётита; 1D и 1Е – близки к слою 1С. «В» - корка, в целом; «L» - слой, интервал от поверхности корки. Подводная гора Уджлан (Ujlan): Глубина моря: 2000-1825 м; координаты 09°46,1'-09° 45,3' с.ш.; 160° 31,2'-160° 31,8' в.д; субстрат: брекчия (80%), представленная обломками базальтов, Fe-Mn конкреций, заключенных в гиалокластитовом матриксе, с примесью фосфоритового цемента, оливкового плагиоклазового базальта (5%), фосфорита с Fe-Mn дендритами (5%), обломками Fe-Mn корок (10%).

Таблица 5

Содержание главных (% , вес.), рассеянных (г/т) элементов и платиноидов (мг/т) в Fe-Mn корках. Подводная гора Лук, район Маршалловых островов [31, 32]

Элемент	Станция D 1			
	D1-1A	D1-1B	D1-1C	D1=1D
Fe (% вес)	10,0	12,7	14,1	7,8
Mn (% вес)	22,1	25,6	24,3	20,5
Mn/Fe	2,21	2,02	1,72	2,63
Si (% вес)	0,93	1,54	1,59	0,55
Na (% вес)	1,47	1,66	1,58	1,41
Mg (% вес)	1,00	1,15	1,11	0,95
K (% вес)	0,39	0,41	0,39	0,35
Ca (% вес)	7,50	2,31	2,55	10,70
Ti (% вес)	0,67	0,92	1,18	0,47
Al (% вес)	0,15	0,36	0,33	0,21
P (% вес)	2,42	0,35	0,43	3,60
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup> (% вес)	5,6	8,1	7,8	5,9
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup> (% вес)	13,5	13,2	12,7	12,5
CO <sub>2</sub> (% вес)	1,30	0,44	0,47	1,80
ППП (% вес)	27,5	29,8	29,4	26,8
Ba (г/т)	1400	1200	1600	1400
Co (г/т)	6900	12700	8300	4100
Cu (г/т)	550	380	670	530
Mo (г/т)	520	530	510	500
Ni (г/т)	5600	5000	5100	5800
Sr (г/т)	1500	1400	1500	1500
V (г/т)	510	570	630	420
Y (г/т)	260	140	140	320
Ce (г/т)	900	1000	1200	830
As (г/т)	150	250	240	130
Cd (г/т)	3,8	4,3	3,9	4,1
Cr (г/т)	6,5	6,0	4,5	4,5
Pb (г/т)	1500	1900	1800	1300
Zn (г/т)	720	580	700	740
Au (мг/т)	<20	-	-	-
Pt (мг/т)	510	-	-	-
Pd (мг/т)	2,1	-	-	-
Rh (мг/т)	29,0	-	-	-
Ru (мг/т)	14,0	-	-	-
Ir (мг/т)	6,5	-	-	-
Интервал, мм	В 0-40	L 0-7	L 7-14	L 14-20

Слой корки: 1 В- наружный, глобулярного строения, представлен вернадитом (99%); 1С- пористый, Fe- оксигидроксиды выполняют пустоты, поры, сложен вернадитом (100%); 1D – внутренний, массивный, с прожилками, включениями фос-



форитов, представлен вернадитом (91%) и апатитом (9%). В – корка, в целом. L – слой, интервал от поверхности корки. Подводная гора Лук (Look): глубина: 1540-1250 м, координаты: 12° 07,0'-12° 07,30' с.ш.; 166° 13,9'-166° 13,4' в.д.; субстрат: брекчия, сложенная обломками изменённого базальта с фосфоритовым цементом, с примесью кальцита и прожилками фосфатов.

Таблица 6

**Коэффициенты корреляции Mn, Fe, As, Pb, Co, Ce для различных типов Fe-Mn оксигидроксидных корок района Маршалловых островов (составлено по данным [31])**

Элементы	Корки, в целом (n=61)	Поверхностные слои ( $\leq 0,5$ мм); (n=17)	Корки, конкреции толщиной $\leq 20$ мм (n=18)	Корки, конкреции толщиной $\geq 20$ мм (n=47)
As-Fe	0,649	0,480	0,668	0,616
As-Mn	0,702	-0,434	0,590	0,703
As-Pb	0,492	-0,064	0,467	0,309
As-Co	0,682	-0,612	0,611	0,661
Pb-Fe	0,087	-0,506	0,075	-0,010
Pb-Mn	0,706	0,454	0,690	0,639
Pb-Co	0,527	0,600	0,331	0,375
Co-Fe	0,275	-0,992	0,225	0,182
Co-Mn	0,813	0,877	0,782	0,790
Ce-Fe	0,027	0,303	0,044	-0,019
Ce-Mn	0,225	-0,304	0,237	0,336
Ce-As	0,082	0,311	0,055	0,104
Ce-Pb	0,592	0,177	0,637	0,808
Ce-Co	-0,013	0,080	-0,243	0,144

*Примечание:* n – число образцов

При этом обращает на себя внимание следующий факт (возможно характерный для данного региона): чем больше толщина поверхностного Fe-Mn оксигидроксидного слоя, тем слабее проявляется его обогащенность Со. Например, для корки подводной горы Джебро содержание Со (г/т) в нижнем, базальном слое (45-65 мм) составляет 3500, а в самом верхнем слое (0-25 мм) – 7400, причем в самой поверхностной части этого верхнего слоя ( $d \leq 0,5$  мм) зарегистрированы аномально высокие концентрации – 16 000 г/т. Таким образом, можно считать, что наиболее высокие количества Со накапливаются в этом участке в относительно юных (плейстоцен - голоцен) прослоях корок. Этот вывод подтверждается также и тем, что средние содержания Со в самых приповерхностных частях корок ( $d \leq 5$  мм) (табл. 3; рис. 2) отчетливо выделяется в разрезе. Если в приповерхностных частях ( $d \leq 5$  мм) среднее содержание Со = 0,99%, (n=17), то в корках толщиной  $d \leq 20$  мм концентрации Со – 0,67%, (n=18) и при толщине  $e \leq 100$  мм – 0,44%. Приведенные данные свидетельствуют, что поздняя часть плейстоцен – голоцена была временем аккумуляции самых больших количеств Со. Тогда как в предшествующие интервалы геохимической истории с конца мезозоя – кайнозоя в процессе накопления Fe-Mn корок доминировали иные океанографические, геодинамические события.

**Поведение As и Pb.** Как отмечалось выше, при сопоставлении средних содержаний данных элементов (табл. 1, 2) в относительно толстых корках в целом и, в особенности, в самых поверхностных слоях наблюдается заметная обогащённость As и Pb. Из рассмотрения репрезентативных коэффици-

ентов корреляции Mn, Fe, As, Pb, Co, Se в различных по мощности FeMnK (табл. 6) можно сделать вывод, что характер ассоциаций этих элементов достаточно устойчив для корок толщиной более 0,5 мм. Если для относительно древних слоёв FeMnK оксигидроксиды являются стабильными носителями As, Pb, и Co (судя по устойчивым величинам коэффициентов корреляции), то для As приповерхностного слоя подобные соотношения не свойственны.

**Распределение РЗЭ.** РЗЭ в процессе формирования FeMnK могут рассматриваться как индикаторы условий накопления [56]. В частности, в распределении РЗЭ находят отражение глубина океана, на которой накапливаются корки, регистрируется интенсивность проявления гидрогенных и/или гидротермальных процессов.

**Поведение Се.** Се, как редокс-чувствительный элемент, является индикатором оксигенизированности морской воды. В качестве меры может быть использована величина цериевой аномалии ( $Se^*$ ), рассчитанной по данным, нормализованным к глинистому сланцу [27, 19], а также относительные проценты этого элемента от  $\Sigma РЗЭ$  и собственно  $\Sigma РЗЭ$ . Эти величины хорошо коррелируются:  $r, Se^* - \Sigma РЗЭ = 0,886$ ;  $r, Se - \Sigma РЗЭ = 0,99$  [29-33]. Практически все исследованные FeMnK района Маршалловых островов характеризуются положительными значениями  $Se^*$  (1,14 – 3,07), высокими величинами относительных % Се от  $\Sigma РЗЭ$  (43-74%) и  $\Sigma РЗЭ$  (1143-2284 г/т), что указывает на существенное доминирование гидрогенных факторов при их аккумуляции.

Послойное распределения РЗЭ в FeMnK репрезентативных подводных гор архипелага Маршалловых островов (табл. 4-5; рис. 2) свидетельствует, что максимальные значения  $Se^*$  наблюдаются, как правило, в срединных или смежных с ними нижних слоях. Такое поведение  $Se^*$  отражает историю развития подводных гор, в частности, их вертикальных движений. В разрезе водной толщи Тихого и Атлантического океанов [15, 16] максимальные величины  $Se^*$  регистрируются в верхнем (глубина 100-250 м) фотическом слое, отличающемся высокой биологической продуктивностью. Ниже они уменьшаются с глубиной океана, в обратной зависимости от содержания растворенного  $O_2$ . В зависимости от темпов роста и опускания подводной горы, период прохождения через обогащенный Се водный горизонт маркируется формированием Fe-Mn оксигидроксидного слоя с высокими концентрациями этого элемента (рис. 2).

**Аспекты формирования.** Выше, при обсуждении послойного распределения Co в разрезе FeMnK (табл. 1, 3-5, рис. 2) было показано, что в районе подводных гор архипелага Маршалловых островов отчетливо наблюдается возрастание концентраций этого элемента от нижних слоев к верхним. Этот геохимический тренд прослеживается в FeMnK центральных областей Тихого океана [24, 30, 33, 7, 21]. Особенно примечательны тончайшие поверхностные прослои ( $\leq 0,5$  мм), в которых среднее содержание  $Co = 0,99\%$ , при средних значениях в корках региона =  $0,51\%$  (табл. 1-3). На основании радиоизотопных определений ( $^{87}Sr/^{86}Sr$ ) абсолютного возраста [36, 31] можно считать, что аккумуляция такого прослоя происходила в течение последних 0,3 млн. лет. В этой связи обращает на себя внимание, что в восточных

участках архипелага Маршалловых островов, относительно приближенных к зоне высокой биологической продуктивности, на сравнительно малых глубинах океана концентрация  $Co$  в поверхностном слое  $FeMnK$  ( $d \leq 0,5$  мм) меняется от 1,10 до 1,60%. Тогда как западнее, на больших глубинах содержания  $Co$  – 0,70...0,86% [31]. В менее выраженном виде подобный характер распределения в разрезе корок наблюдается и для  $Ni$ ,  $Mn$ ,  $Pb$  и  $As$ .

Существенной геохимической особенностью рассматриваемой области Тихого океана является развитие зоны кислородного минимума (ЗКМ). Районы океана, отличающиеся дефицитом растворенного кислорода в воде с концентрацией  $O_2 \leq 20$  мМ, относятся к ЗКМ, занимающей лишь  $\leq 1\%$  объема Мирового Океана [49]. Однако, их влияние на глобальные биогеохимические циклы азота, органического вещества и редокс-чувствительных элементов ( $Mn$ ,  $Fe$ ,  $Co$ ,  $Ce$ ,  $Pt$ ) непропорционально выше. ЗКМ характерна как для крупных регионов подводных гор, так и для участков отдельных подводных структур. Нижняя и верхняя границы зоны (рис. 3 и 4) находятся на латерально меняющихся глубинах и имеют на субширотных и субмеридиональных профилях океана неясно очерченные пилообразные контуры [45]. В восточной тропической части северных областей Тихого Океана [40] ЗКМ находится в интервале глубин от 100 до 600 м. В этом диапазоне наблюдаются максимальные содержания  $Mn$  (до 249,0  $нг \cdot кг^{-1}$ ), из которых 99,7% приходится на растворённые формы. Концентрации растворённого  $Fe$  в этой зоне составляют 40-98 % от  $Fe_{вал}$ . Ниже зоны ЗКМ количества  $Mn$  и  $Fe$  сокращаются в 4-5 раз. При этом, однако, весьма ощутимая доля содержаний растворенных форм  $Mn$  (60-80%  $Mn_{вал}$ ) и  $Fe$  (46-58%  $Fe_{вал}$ ) сохраняется в интервале глубин интенсивного накопления оксигидроксидных корок (до 2000 м), и лишь на глубине 3500 м они снижаются до 11-18 %, при существенном уменьшении валовых концентраций этих металлов. Отметим, что в воде открытого океана типичны валовые концентрации данных металлов составляют (в скобках среднее):  $Mn$  – 4,39-274,7 (207,98  $нг \cdot кг^{-1}$ );  $Fe$  – 1,12-111,68 (27,92  $нг \cdot кг^{-1}$ );  $Co$  – 39,02-292,64 (48,77  $нг \cdot кг^{-1}$ ) [14].

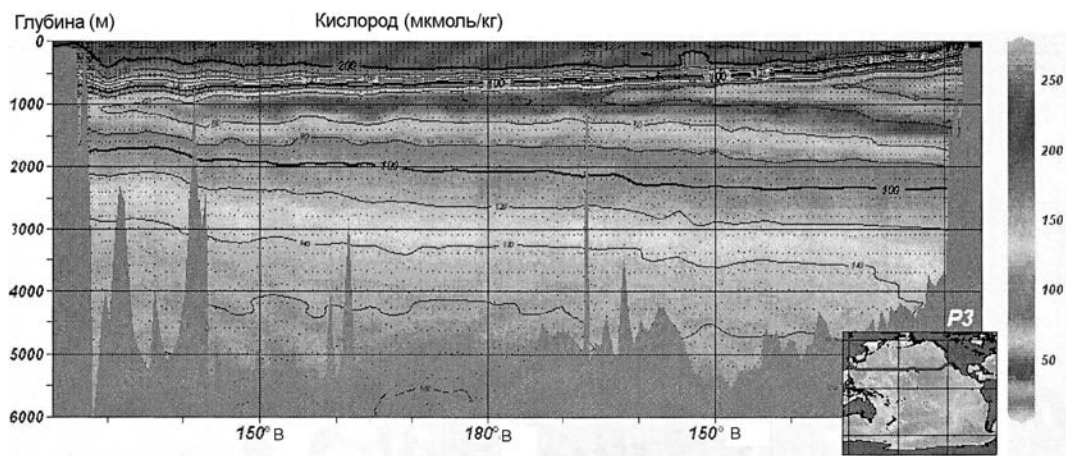


Рис. 3. Субширотный профиль распределения растворенного кислорода в воде северной приэкваториальной зоны Тихого океана. Схематически показано распределение солёности и подводный рельеф [45]

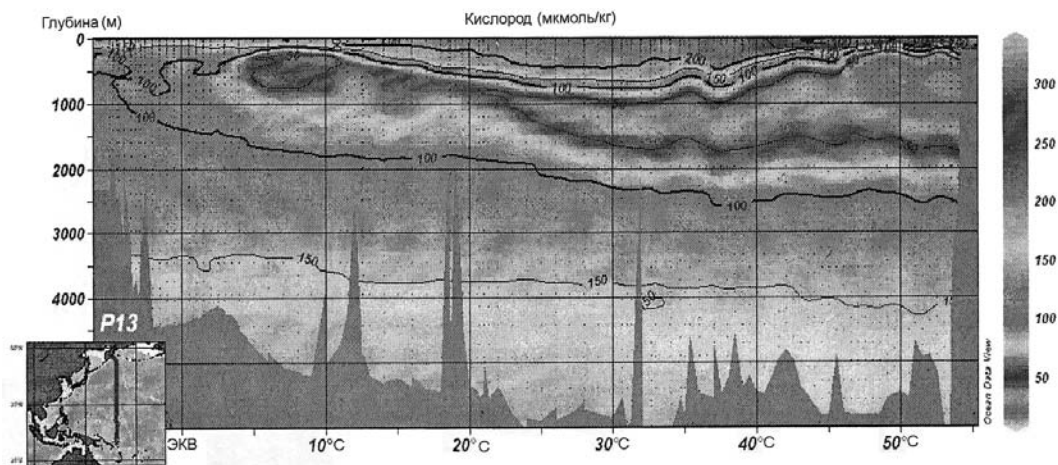


Рис. 4. Субмеридиональный профиль распределения растворенного кислорода в воде юго-восточной части приэкваториальной зоны Тихого Океана. Схематически показано распределение солёности и подводный рельеф [45]

В процессе формирования корок главное место принадлежит конкурирующим реакциям сорбционного накопления с бактериальным и/или гидролитическим с автокаталитическим окислением Mn, Fe, Co, Se и других редокс-чувствительных элементов. Следует отметить, что концентрация редокс-чувствительных элементов в океанской воде относительно мала, сравнительно с другими переходными металлами, благодаря редокс-сорбционным процессам: Mn ( $16,5 \text{ нг} \cdot \text{кг}^{-1}$ ), Fe ( $27,9 \text{ нг} \cdot \text{кг}^{-1}$ ) и Co ( $1,2 \text{ нг} \cdot \text{кг}^{-1}$ ), тогда как Ni ( $469,7 \text{ нг} \cdot \text{кг}^{-1}$ ), Cu ( $191,6 \text{ нг} \cdot \text{кг}^{-1}$ ), Zn ( $326,8 \text{ нг} \cdot \text{кг}^{-1}$ ) [14]. В этом контексте можно непротиворечиво интерпретировать положение богатых Co слоев FeMnK, как свидетельствующих об эволюции редоксных условий океана.

Соотношения между химическим составом корок и глубиной ЗКМ убеждают, что эти параметры связаны корреляционной зависимостью [31]. Наиболее высокая корреляция установлена между содержанием Co в FeMnK и минимальной концентрацией растворённого  $\text{O}_2$  в вертикальных разрезах водной толщи ( $r=0,711$ ). На основании рассмотрения имеющихся данных можно считать, что существует также корреляция между минимальными концентрациями растворенного  $\text{O}_2$  и высоким содержанием Mn, Cd, отчасти K и Ti, для которых носителем, коллектором является вернадит ( $\delta\text{-MnO}_2$ ).

Иная тенденция характерна для Pt: содержание этого металла, как правило, увеличивается к субстрату – основанию корок. Сопоставление содержаний Pt и Co в FeMnK различной толщины иллюстрирует этот вывод. Приведенные данные (табл. 3) свидетельствуют, что тонкие корки и/или поверхностные слои типичных корок существенно обогащены Co ( $\geq 0,95\%$ ), при концентрациях Pt – 0,19 г/т, тогда как средние величины для FeMnK рассматриваемого региона составляют: Co – 0,51%; Pt – 0,49 г/т.

При известных различиях геохимических особенностей металлов платиновой группы (МПГ) [26, 34, 35, 22, 23] эти элементы в процессе аккумуляции Fe-Mn оксигидроксидных корок образуют достаточно устойчивую ассоциацию. Интерпретация данных из работы [31], с учетом известной информации по FeMnK сопредельных областей Тихого океана [25, 34, 35, 46],

позволяет считать, что Pt и МПГ могут быть связаны как с оксигидроксидами Mn, так и Fe, выполняющими функцию сорбентов-коллекторов. Для района архипелага Маршалловых островов локализация относительно высоких концентраций Pt и МПГ в базальной части корок может указывать на то, что процессы их аккумуляции протекали, главным образом, на ранних стадиях становления внутриплитных поднятий, когда существенное место в балансе накапливающихся металлов принадлежало компонентам гидротермальной природы. Свидетельством роли подводных гидротермальных систем в поставке Pt может служить тот факт, что в марказите и халькопирите из эксгальционных массивных сульфидных залежей в районе 21<sup>0</sup> с.ш. Восточно-Тихоокеанского поднятия определены концентрации Pt  $\approx$  1%.

Вместе с тем, геохимическое поведение Mn, Fe, Co, а также ряда переходных металлов, и геохимическая судьба Pt подчиняются некоторым общим закономерностям. Это проявляется в редоксном контроле, биохимическом рециклинге, наличии поверхностного горизонта сравнительно высоких концентраций Pt(II), отвечающего фотической зоне высокой биологической продуктивности. С глубиной отмечается градационное сокращение концентраций и смена форм Pt(II)→Pt(IV) в обратной зависимости от содержания растворенного кислорода [34, 35, 23, 38]. В условиях ЗКМ растворимые комплексы ЭПГ разлагаются вследствие восстановления до металлической формы (Pt<sup>0</sup> и Pd<sup>0</sup>) и сосаждаются в морской воде с седиментационными частицами. С. Терашима и др. [47] отмечают значительное обогащение Pt и рядом переходных металлов верхней части разреза (колонки) осадков в районе подводных гор Вейк-Неккер (Mid-Pacific Mountains), что связано с направленной вверх миграцией из нижележащих слоев. Известна также постседиментационная подвижность Pt, Ir и Re в современных абиссальных морских осадках.

Приведенные данные позволяют непротиворечиво интерпретировать содержания и формы нахождения Pt в FeMnK, диагностированные как химическими методами {Pt(II), Pt(IV) [34,35]}, так и оптической и/или электронной микроскопией {Pt(0) [9]}.

В древних отложениях известны повышенные концентрации МПГ в черносланцевых толщах ( $C_{\text{орг}} > 5\%$ ), в которых содержание Pt до 56,9 г/т. Формы нахождения: от металлоорганических соединений, сорбционных накоплений на тонкодисперсных частицах до самородных, сульфидно-арсенидных минералов, теллуридов и др.

### **Заключение**

В районе архипелага Маршалловых островов установлено более 90-100 подводных гор и атоллов. Как правило, вершины подводных и верхние склоны гор покрыты интенсивно развитыми FeMnK. Значительное большинство поднятий района являются типичными внутриплитными подводными горами позднемелового возраста. На основании изотопных датировок <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr и измерения вариаций Sr и Nd сравнительно мощных (105-120 мм) корок определено, что начало формирования FeMnK ограничено возрастным интервалом 31-18 млн. лет. Сопоставление средних содержаний Mn, Co, As, Cd для корок в целом (КЦ) и поверхностных прослоек (ПП) толщиной  $d \leq 0,5$  мм (ПП)

свидетельствует о геохимических различиях обстановок хронологических интервалов их накопления. Mn/Fe – 1,54 (К.Ц.)...1,69 (П.П.); Co (г/т) – 5136 (К.Ц.)...9 871 (П.П.); As (г/т) – 166(К.Ц.)...215 (П.П.); Cd (г/т) – 2,9 (К.Ц.)...4,2 (П.П.); Pb (г/т) – 1273(К.Ц.)...1606 (П.П.). В распределении Pt наблюдаются относительно высокие концентрации в главной массе корок (корки в целом 0,50 г/т), тогда как в корках с содержанием Co  $\geq 0,95\%$  концентрация Pt  $\approx 0,19$  г/т, при среднем значении в корках центрального района Тихого океана Pt  $\approx 0,24$  г/т. Все FeMnK района характеризуются положительными значениями  $Se^*$  (1,14 – 3,07), высокими величинами относительных % Се и суммой РЗЭ: Се от  $\Sigma PZ\bar{E} = (43-74\%)$ ,  $\Sigma PZ\bar{E}$  (1143-2284 г/т), что указывает на существенное доминирование гидрогенных факторов при их аккумуляции.

Таким образом, изменение концентраций и форм редокс-чувствительных элементов (Mn, Fe, As, Pb, Co, Се, МПГ) в слоях FeMnK подводных гор района архипелага Маршалловых островов Тихого океана можно рассматривать как геохимическую летопись, в которой записана история их аккумуляции с позднего мела до современности. Примечательны верхние, молодые слои FeMnK с высокими содержаниями Co, формировавшиеся в интервале 0-0,3 млн. лет, когда данный район Центрально-Тихоокеанской плиты переместился в зону кислородного минимума, связанную с экваториальными зонами высокой биологической продуктивности.

1. Богданов Ю.А., Сорохтин О.Г., Зоненшайн Л.П. и др. Железомарганцевые корки и конкреции Подводных гор Тихого океана. М. Наука. 1990. – 229 с.
2. Варенцов И.М., Ероцев-Шак В.А., Золотарев Б.П., Бебешев И.И. Полигон подводной горы Крылова: Fe-Mn корки и гидротермальные изменения пород субстрата (палыгорскитизация), минералогия, геохимия процессов // Тимофеев П.П. (Отв.Ред.), Вулканические поднятия и глубоководные осадки Востока Центральной Атлантики. М: Наука, 1989. (Труды Геологического Института РАН, вып. 436). – С.115-149.
3. Варенцов И.М., Бебешев И.И., Золотарев Б.П., Ероцев-Шак В.А. Полигон подводной горы Бельманная – «640»: Fe-Mn корки и гидротермальные изменения пород субстрата (фосфатизация), минералогия, геохимия процессов // Тимофеев, П.П. (Отв.Ред.), Вулканические поднятия и глубоководные осадки Востока Центральной Атлантики. М: Наука, 1989. (Труды Геологического Института РАН, вып. 436). – С.150-194.
4. Варенцов И.М., Дриц В.А., Горшков А.И., Андреев Ю.К. Mn-Fe корки Атлантики: геохимия редких земель, аспекты генезиса, подводная гора Крылова // Литология и полезные ископаемые.1989. – № 5. – С. 24-36.
5. Варенцов И.М., Дриц В.А., Горшков А.И. и др. Mn-Fe оксигидроксидные корки Атлантики (подводная гора Крылова) // Геохимия. 1990. – № 6. – С.971-883.
6. Варенцов И.М., Дриц В.А., Горшков А.И. К модели формирования Mn-Fe корок и конкреций океана: минералогия, геохимия главных и рассеянных элементов оксигидроксидных корок (подводная гора Бельманная-640, Атлантика) // Литология и полезные ископаемые.– 1990.– № 4.– С.3-17.
7. Мельников М.Е. Месторождения кобальтоносных корок. Геленджик. ФГУП ГНЦ «Южморгеология», 2005 – 230 с.
8. Мельников М.Е., Пуляева И.А. Железомарганцевые корки поднятия Маркус-Уэйк и Магеллановых гор Тихого океана: строение, состав, возраст // Тихоокеанская геология. 1994. – № 4. – С. 13-27.

9. Рудашевский Н.С., Крецер Ю.Л., Аникеева Л.И. и др. Минералы платины в железомарганцевых корках // ДАН. 2001. – Т. 378. – № 4. – С. 464-468.
10. Савостин Л.А. Кайнозойская тектоника плит Арктики, северо-восточной и внутренней Азии и глобальные палеогеодинамические реконструкции // Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора геолого-минералогических наук. Институт Океанологии АН СССР. М. 1981. 48 с.
11. Abbott D.H., Isley A.E. The intensity, occurrence, and duration of superplume events and eras over geological time // Journal of Geodynamics. 2002. – Vol. 34. – No. 2. – P. 265-307.
12. Batiza R. Abundances, distribution and sites of volcanoes in the Pacific Ocean: Implications for the origin of non-hotspot volcanoes // Earth and Planetary Science Letters. 1982. – Vol. 60. – P. 195-206.
13. Bowers T.S., Von Damm K.L., Edmond J.M. Chemical evolution of mid-ocean hot springs // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1985. – Vol. 49. – P. 2239-2252.
14. Bruland K.W., Lohan M.C. Controls of trace metals in seawater. // In: Elderfield, H., (Ed.) Treatise on geochemistry. Vol. 6. The ocean and marine geochemistry. Amsterdam. Elsevier. 2004. P. 23-47.
15. De Baar H.J.W., Brewer P.G., Bacon M.P. Anomalies in rare earth distribution in seawater: Ga and Tb // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1985a. – Vol. 49. – No.9. – P. 1943-1959.
16. De Baar H.J.W., Bacon M.P., Brewer P.G., Bruland K.W. Rare earth elements in the Pacific and Atlantic oceans // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1985b. – Vol. 49. – No.9. – P. 1961-1969.
17. De Carlo E.H., McMurtry G.M., Hseueh-Wen Yen. Geochemistry of hydrothermal deposits from Loihi submarine volcano, Hawaii. // Earth and Planetary Science Letters. 1983. – Vol. 49. – No. 9. – P. 1961-1969.
18. De Carlo E.H., McMurtry G.M., Kim K.H. Geochemistry of ferromanganese crusts from the Hawaiian Archipelago-I. Northern survey areas // Deep-Sea Research, 1987. – Vol. 34. – No. 3. – P. 441-467.
19. Fleet A.J. Aqueous and sedimentary geochemistry of rare earths // In: Henderson, P., (Ed.), Rare Earth Element Geochemistry. 1984. Amsterdam. Elsevier, – P. 313-373.
20. Futa K., Peterman Z.E., Hein J.R. Sr and Nd isotopic variations in ferromanganese crusts from the central Pacific: implications for age and source provenance // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1988. – Vol. 52. – P. 2229-2233.
21. Glasby G.P., Ren X., Shi X., Puleaeva I. Co-rich Mn crusts from the Magellan Seamount cluster: the long journey through time // Geo-Mar Letters.(Springer). 2007. – Vol.27. – P. 315-323.
22. Goldberg E.D., Hodge V., Kay P., Stallard M., Koide M. Some comparative marine chemistries of platinum and iridium // Applied Geochemistry. 1986. – Vol.1. – P. 227-232.
23. Goldberg E.D., Koide M. Understanding the marine chemistries of the platinum group metals // Marine Chemistry. 1990. – Vol.30. – No.1-3. – P. 249-257.
24. Halbach P., Manheim F.T., Otten P. Co-rich ferromanganese deposits in the margin seamount region of the Central Pacific Basin, results of Midpac' 81 // Erzmetall. 1982. – Vol. 35. – P. 447-453.
25. Halbach P., Manheim F.T. Potential of cobalt and other metals in ferromanganese crusts on seamounts of the Central Pacific Basin // Marine Mining. 1984. – Vol.4. – P. 319-336.
26. Hartley F.R. The chemistry of platinum and paladium. New York. John Wiley. 1973. – 544 pp.

27. *Haskin M.A., Haskin L.A.* Rare earths in European shales: a redetermination // *Science*. 1966. – Vol. 154. – P. 507-509.
28. *Hess H.H.* Drowned ancient islands of the Pacific basin // *American Journal of Science*. 1946. – Vol. 244. – No.11. – P.772-791.
29. *Hein J.R., Morgenson L.A., Claque D.A., Koski R.A.* Cobalt-rich ferromanganese crusts from the Exclusive Economic Zone of the United States and nodules from the oceanic Pacific.// In: Scholl, D.W., Grantz, F., Vedder, J.G., (eds.), *Geology and Resource Potential of the Continental Margin of Western North America and Adjacent Ocean Basins – Beaufort Sea to Baja California*. Circum-Pacific Council for Energy and Mineral Resources. Earth Science Series. Houston. Texas. 1987. – Vol. 6. – P. 753-771.
30. *Hein J.R., Schwab W.C., Davis A.S.* Cobalt- and platinum-rich ferromanganese crusts and associated substrate rocks from the Marshall Islands // *Marine Geology*. 1988. – Vol. 78. – No. 3/4. – P. 255-283.
31. *Hein J.R., Kang J.-K., Schulz M.S., Park B.-K., Kirschenbaum H., Yoon S.-H., Olson R.L., Smith V.K. et al.* Geological, Geochemical, Geophysical and Oceanographic Data and Interpretation of Seamounts and Co-rich Ferromanganese Crusts from the Marshall Islands. KORDI-IUGS R.V. Farnella Cruise F10-89-CP. Department of the Interior. U.S. Geological Survey. Open-File Report 90-407. – 1990a. – 246 pp.
32. *Hein J.R., Kirschenbaum H., Schwab W.C., Usui A., Taggart J.E., Stewart K.C., Davis A.S., Tarashima S., Quintervo P.J., Olson R.L., Pickthorn L.G., Schulz M.S., Morgan C.L.* Mineralogy and geochemistry of Co-rich ferromanganese crusts and substrate rocks from Karin Ridge and Jonsston Island, Farnella Cruise F7-86-HW. Department of the Interior. U.S. Geological Survey. Open-File Report 90-406. 1990b. – 80 pp.
33. *Hein J.R., Schulz M.S., Glen L.M.* Central Pacific cobalt-rich ferromanganese crusts: Historical perspective and regional variability // In: Reating, B., Bolton B. (eds.) *Geology and Offshore Mineral Resources*. Earth Science Series. Houston. Texas. 1990.
34. *Hodge V., Stallard M., Koide V., Goldberg E.D.* Platinum and platinum anomaly in the marine environment // *Earth and Planetary Science Letters*. 1985. – Vol.75. – No. 2/3. – P.158 -162.
35. *Hodge V., Stallard M., Goldberg E.D.* Determination of platinum and iridium in marine waters, sediments and organisms // *Analytical Chemistry*. 1986. – Vol.58. – No. 3. – P.616 -620.
36. *Ingram B.L., Hein J.R., Farmer G.L.* Age determinations and growth rates of Pacific ferromanganese deposits using strontium isotopes // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1990. – Vol. 54. – P. 1709-1721.
37. *Isley A.E., Abbott D.H.* Implications of the temporal distribution of high - Mg magmas for mantle plume volcanism through time // *Journal of Geology*. 2002. – Vol. 110. – P. 141-158.
38. *Jacinto G.S., Van der Berg C.M.G.* Different behavior of platinum in the Indian and Pacific Oceans // *Nature*, (London). 1989. – Vol.338. – No. 6213. – P. 332-334.
39. *Jackson B.D., Schlanger S.O.* Regional synthesis, Line Islands chain, Tuamotu Island chain and Manihiki Plateau, Central Pacific Ocean // *Initial Reports, DSDP Leg 33*. Vol. 33. Washington, D.C. U.S. Government Printing Office. 1976. – P. 915-927.
40. *Landing W. M., Bruland K.W.* The contrasting biogeochemistry of iron and manganese in the Pacific Ocean // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1987. – Vol. 51. – P. 29-43.
41. *Leinen M., Stakes D.* Metal accumulation rates in the central equatorial Pacific during Cenozoic time. // *Geological Society of America Bulletin*. 1979. – Vol. 90. – Pt. 1. – P.357-375.



42. Migdisov A.A., Gradusov B.P., Bredanova N.V., Bezrogova E.V., Savaliev B.A., Smirnova C.N. Major and minor elements in hydrothermal and pelagic sediments of the Galapagos mounds area, Leg 70, Deep Sea Drilling Project // In: Honnorez, J., Von Herzen, R.P. et al., Initial Reports DSDP. Vol. 70. Washington D.C., U.S. Govt. Printing Office. 1983. – P. 277-295.
43. Ren X., Glasby G.P., Liu J., Shi X., Yin J. Fine-scale compositional variation in Co-rich crust from the Marcus-Wake Seamount cluster in the western Pacific based on electron microprobe analysis (EMPA) // Marine Geophysical Research. (Springer). 2007. – Vol. 28. – P. 165-182.
44. Ruhlin D.S., Owen R.M. The rare earth element geochemistry of hydrothermal sediments from East Pacific Rise: Examination of a seawater scavenging mechanism // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1986. – Vol. 50. – No. 3. – P. 393-400.
45. Schlitzer R. Ocean data view. 2004. <http://www.awi-remershaven.de/GEO/ODV>
46. Terashima S., Usui A., Nakao S., Mita N. Platinum abundance in ocean-floor ferromanganese crusts and nodulrs // Marine Mining. 1988. – Vol. 7. – No. 3. – P. 209-218.
47. Terashima S., Mita N., Nakao S., Ishihara S. Platinum and palladium abundances and their geochemical behavior in marine environments // Bulletin of the Geological Survey of Japan. 2002. – Vol. 53. – No.11/12. – P.725-747.
48. Tunncliffe V., Botros M., De Bourgh M.E., Dinst A., Johnson H.P., Juniper S.K., Mcuff R.E Hydrothermal vents of Explorer Ridge, northeast Pacific // Deep Sea Research. Part A. 1986. – Vol. 33. – No. 3A. – P.401-412.
49. Ulloa O., Pantoja S. The oxygen minimum zone of the eastern South Pacific // Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography. 2009. – Vol. 56. – No. 16. – P. 987-991.
50. Varentsov I.M. Geochemical history of post-Jurassic sedimentation in the Central Northwestern Pacific, South Hess Rise, Deep Sea Drilling Project Site 465 // In: Thiede, J., Vallier, T.L. et al., Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project, Vol. 62. Washington. U. S. Government Printing Office. 1981a. – P. 819 - 832.
51. Varentsov I.M. Geochemical history of post-Jurassic sedimentation in the Central Northwestern Pacific, Southern Hess Rise, Deep Sea Drilling Project Site 466 // In: Thiede, J., Vallier, T.L. et al., Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project, Vol. 62. Washington. U. S. Government Printing Office. 1981b. – P. 833 - 845.
52. Varentsov I.M., Timofeev P.P., Rateev M.A. Geochemical history of post-Jurassic sedimentation in the Central Northwestern Mid-Pacific Mountains, Deep Sea Drilling Project Site 463. // Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project. V.62. Washington. U.S. Government Printing Office. 1981a. – P. 785-804.
53. Varentsov I.M., Sakharov B.A., Rateev M.A., Choporov D.Ya. Geochemical history of post-Jurassic sedimentation in the Central Northwestern Pacific, Northern Hess Rise, Deep Sea Drilling Project Site 464. // Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project. V.62. Washington. U.S. Government Printing Office. 1981b. – P. 805-818.
54. Varentsov I.M., Drits V.A., Gorshkov A.I. Mineralogy, geochemistry and genesis of manganese-iron crusts on the Bezymiannaya Seamount-“640”, Cape Verde Plate, Atlantic // In: Parnell, J., (Ed.) Sediment-Hosted Mineral Deposits. Special Publication. International Association of Sedimentologists. 1990. Vol. 11. London. Blackwell. – P. 89-107.
55. Varentsov I.M., Drits V.A., Gorshkov A.I., Sakharov B.A. Mn-Fe oxyhydroxide crusts from Krylov Seamount (Eastern Atlantic): Mineralogy, geochemistry and genesis / Marine Geology, 1991. Vol. 96. – P. 53-70.
56. Varentsov I.M., Drits V.A., Gorshkov A.I. Rare earth element indicator of Mn-Fe oxyhydroxide crust formation on Krylov Seamount, Eastern Atlantic // Marine Geology, 1991. – Vol. 96. – P. 71-84.

57. *Von Damm K.L. Edmond J.M.* Chemistry of submarine hydrothermal solution at Guayamas Basin, Gulf of California // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1985. – Vol. 49. – P. 2197-2220.
58. *Von Damm K.L. Edmond J.M., Grant B., Measures C.I. et al.* Chemistry of submarine hydrothermal solutions at 21° N, East Pacific Rise // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1985. – Vol. 49. – P. 2221-2237.

*Зміна концентрацій та форм редокс-чуйних елементів у шарах кірок розглядається як геохімічний літопис, в який записано історію їх акумуляції.*

*The distribution of concentrations and forms of occurrence of the redox sensitive elements in the crust layers may be regarded as a geochemical record of their accumulation.*

Поступила 09.09.2011 г.