ПЛАТИНОНОСНЫЕ Fe-Mn ОКЕАНИЧЕСКИЕ КОРКИ НА БАЗАЛЬТАХ: МИНЕРАЛОГИЯ, МОДЕЛЬ ФОРМИРОВАНИЯ

© 2024 Д. чл. Н. С. Рудашевский¹, В. Н. Рудашевский^{1, *}, О. В. Аликин¹

¹ООО «ЦНТ Инструментс», ш. Революции, 69 литер И, Санкт-Петербург, 195176 Россия *e-mail: vlad.rudashevsky@gmail.com

> Поступила в редакцию: 11.09.2023 г. После доработки: 17.01.2024 г. Принята к публикации: 14.02.2024 г.

Железо-марганцевая океаническая корка на базальтах гайота подводных гор Мидпасифик (Тихий океан, глубина 2486 м, химический состав: Mn 24.2 мас.%, Fe 12.6 мас.%, Ni 0.59 мас.%, Co 0.72 мас.%, Cu 0.13 мас.%; Pt 0.35 г/т, Pd 0.0052 г/т) изучена с помощью 3D-технологии минералогических исследований. В концентратах гидросепарации корки, кроме доминирующих вернадита и гётита, определены: 1) породообразующие и акцессорные минералы базальтов (клинопироксен, плагиоклаз, калиевый полевой шпат, биотит, ильменит, титаномагнетит, Ti-хромшпинелид, циркон, апатит); 2) сульфиды, аналогичные сульфидам из базальтовой подложки (пирит, халькопирит, борнит, халькозин, теннантит, «пентландит никелевый» Ni₄S₃, сфалерит, галенит, аргентит/акантит, молибденит); 3) самородные металлы (самородные железо, никель, медь, титан, вольфрам); 4) силициды железа (гупейит Fe₃Si, цзифенгит Fe₅Si₃ и хапкеит Fe₂Si); 5) минералы платиновой группы – неназванная фаза (Cu, Pt)₄Si и рустенбургит (Pt, Pd)₃ (Sn, Sb). Комплексы рудных минералов в базальтах и в Fe-Mn корках идентичны.

¹ 25 ноября 2023 г. после продолжительной болезни ушел из жизни наш коллега, доктор геол.мин. наук Николай Семенович Рудашевский, в прошлом член редколлегии Записок РМО, член Комиссий РМО: по локальным методам исследований и по новым минералам и названиям минералов. Николай Семенович родился 24 июня 1944 г. в селе Костенеево Елабужского p-на Татарской АССР, в находящейся в эвакуации семье профессора биологического факультета ЛГУ Семена Евгеньевича Рудашевского. Окончив школу с золотой медалью, поступил в Ленинградский университет, участвовал в экспедициях на Камчатку, Кольский полуостров, в Республику Тыва, Карелию и с отличием окончил кафедру минералогии в 1965 г. В 1972 г. защитил кандидатскую диссертацию в Ленинградском горном институте, а в 1989 г. – докторскую диссертацию «Платиноиды в породах ультрамафитовых формаций (минералогия и генезис)» во ВСЕГЕИ. В разные годы работал в Институте «Гипроникель» (1965–1978), Севзапгеологии (1978–1984), ВСЕГЕИ (1984–1990), ОАО «Механобр-Аналит» (1990–2000), Радиевом институте им. В.Г. Хлопина (2001-2016). Опубликовал более 300 работ в российских и зарубежных журналах, был первым автором и соавтором открытия 34 новых минералов, 21 из которых — минералы платиновой группы, соавтор 3-х патентов Р Φ на изобретения и 2-х монографий.

В последние два десятилетия Николай Семенович разработал, запатентовал и внедрил «3D-технологию минералого-геохимических исследований пород руд и техногенных продуктов», объединяющую метод электроимпульсной дезинтеграции (ЭИД) и новый способ гидросепарации с запатентованным оборудованием (Гидросепараторы HS-02 и HS-11) для гравитационного разделения измельченных материалов. В 2001 г. он вместе с сыном Владимиром основал

33

Предполагается, что акцессории базальтов могли служить источниками самородных металлов. «Микрокапли» самородных железа Fe, (Fe, Ni), никеля Ni, (Ni, Cr), (Ni, Fe) и меди Cu (размеры 20–100 мкм, степень сферичности до 100%) представляют собой продукты кристаллизации расплавов металлов в базальтах, перемещенные глубинным флюидом в Fe-Mn корки на этих породах. Диагностированы зональные микроглобулы (размером 20–70 мкм), ядро которых сложено самородным железом или никелем, каймы – вюстит-магнетитом и Fe-Mn гидроксидами. Минералогические данные позволяют предложить вулканогенно-флюидную модель образования Fe-Mn корок на подводных океанических возвышенностях.

Ключевые слова: океанические Fe-Mn корки, 3D-технология минералогических исследований, вернадит, гётит, силициды железа, «микрокапли» самородных металлов и сплавов, минералы платиновой группы, суперплюм

DOI: 10.31857/S0869605524020028, EDN: RNJCVU

Образование железо-марганцевых гидроксидов в водной среде — от огромных акваторий Мирового океана до крупных озер на континентах — уникальное природное явление планеты Земли: подводные возвышенности и котловины покрыты железо-марганцевыми и кобальт-марганцевыми корками и конкрециями. Среди таких образований наибольшее практическое значение имеют океанские Fe-Mn корки и конкреции, рудный потенциал которых оценивается в сотни миллиардов тонн (Mizell et al., 2022). Железо-марганцевые океанические корки (ЖМК), содержащие самородные цветные и благородные металлы, обнаружены на базальтах и других породах, слагающих подводные горы дальневосточных морей северо-западной части Тихого океана (Астахова, Введенская, 2003; Рычагов и др., 2005; Торохов, Мельников, 2005; Астахова, 2008; 2009; Астахова и др., 2010; и др.). В составе таких руд, помимо доминирующих Mn и Fe, определен широкий спектр элементов-примесей

сервисно-консалтинговую компанию «РС+» с лабораторией исследования состава минералов (с приборными комплексами оптического и локального электронно-микрозондового анализа, специальной пробоподготовки и гидросепарации). Компанией были опубликованы материалы по Ag-Au-Pd-Pt рудам Бушвельдского комплекса, ЮАР; Ag-Au-Pt-Pd минерализации карбонатитов Ковдорского массива, Кольский п-ов и месторождения Люлекоп, Палаборский массив, ЮАР; Аи-рудам Березовского месторождения, Урал; Аи-Ад-рудам месторождения Веладеро, Аргентина и др. Сегодня более 150 лабораторий в 20 странах используют гидросепараторы Рудашевского. Один из столпов в методологии исследования руд благородных металлов Луис Кабри (Канада) в своей статье сравнил влияние изобретения Н.С. Рудашевского на прогресс в открытии новых минералов благородных металлов с появлением электронно-зондового метода в 1959 г. Совместно с коллегами из различных университетов и научных организаций – Луисом Кабри (Канада), Томасом Обертюром (Германия), Йенсом Андерсеном, Энди МакДональдом (Англия), Оскаром Талхаммером (Австрия), Полом Вайблоном, Берни Сайни-Эйдукатом (США), Федерикой Заккарини и Джорджио Гарутти (Италия) и многими другими эта технология была апробирована на различных геологических объектах. Результаты исследования Н.С. Рудашевского легли в основу предложенных им теории флюидной дифференциации руд элементов платиновой группы и эволюции ультрамафитов в верхней мантии, флюидно-магматической модели формирования расслоенных интрузий, вулканогенно-флюидно-океанической модели формирования железо-марганцевых конкреций на базальтах в крупных бассейнах Земли. В результате использованной им 3D-технологии была разработана новая схема переработки хвостов и бедных забалансовых руд Березовского месторождения, внедренная на руднике, предложена схема переработки золотосодержащих хвостов Карабашского ГОКа.

Имя Николая Семеновича Рудашевского, талантливого и преданного своему делу ученого-исследователя будет жить в его научных трудах и минерале рудашевските (Fe,Zn)S, названном именем ученого. *Примечание редколлегии*.

(мас.%): Ni 0.37–3.5, Co 0.53–2.56, Cu 0.10–0.30, Pb 0.14–1.9, Zn 0.06–0.15, W до 0.13, Mo 0.04–0.06; (г/т): Ce 874–1600, La 228–387, Y 202–890, Pt 0.26–4.5, Ag 1.1–3.0, Rh 0.01–0.03, Os 0.042–0.230, Au 0.01–0.13.

ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Образец ЖМК на базальтах был предоставлен в 2000 г. для минералогических исследований Л.И. Аникеевой, С.И. Андреевым, М.П. Тороховым и В.Е. Казаковой (ВНИИОкеангеология). В этом образце был установлен (Рудашевский и др., 2001) широкий комплекс рудных минералов, в том числе: самородные металлы – самородные железо, никель, медь, титан, вольфрам; силициды железа – гупейит Fe₃Si, цзифенгит Fe₅Si₃, хапкеит Fe₂Si; минералы платиновой группы (МПГ) – неназванный Pt-Cu силицид (Cu,Pt)₄Si и рустенбургит (Pt,Pd)₃(Sn,Sb). Самородные металлы в океанических Fe-Mn корках определены во многих местоположениях таких руд в морях Тихого океана (Штеренберг, Васильева, 1979; Давыдов и др., 1998; Рудашевский и др., 2001; Астахова, Введенская, 2003; Рычагов и др., 2005; Торохов, Мельников, 2005; Астахова, 2008; 2009; Астахова и др., 2010; и др.)². Эти минералы описаны и на активных в настоящее время подводных вулканах Филиппинского моря (Halbach, 1991; Usui et al., 1992).

Сведения, определяющие формы нахождения цветных и благородных металлов в ЖМК, как правило, ограничены микрозондовой диагностикой минералов. Разработанная нами и реализованная на различных геологических и техногенных объектах 3D-технология минералогических исследований (Рудашевский и др., 1991; 2001; Rudashevsky, Rudashevsky, 2001; Rudashevsky et al., 2001; 2002; 2011; 2017; и др.)³ обеспечивает новый возможный уровень изучения минералогии океанических Fe-Mn руд.

Образец Fe-Mn корки был отобран драгой на склоне одиночной подводной базальтовой горы (гайоте) с глубины 2486 м в пределах поднятия Мидпасифик (Тихий океан). Координаты точки отбора: 19°38' с. ш., 175°48' з. д. Образец представлен трехслойной коркой (мощностью 17 см, массой 300 г), сформировавшейся на базальтовом субстрате (рис. 1). Верхний слой корки (мощностью 3.5 см) темно-серого цвета, плотный, имеет микроглобулярную структуру и слоистую текстуру. Средний слой (6.0 см) серовато-бурый, рыхлый, пористый, имеет глобулярно-столбчатую текстуру. Нижний слой (7.5 см), контактирующий с базальтом, серого и стально-серого цвета, очень плотный, массивной текстуры с раковистым изломом и антрацитовым блеском на сколе. Химический состав этого образца в целом: Mn 24.2 мас.%, Fe 12.6 мас.%, Ni 0.59 мас.%, Co 0.72 мас.%, Cu 0.13 мас.%; Ce 1180 г/т, La 190 г/т, Pt 0.35 г/т, Pd 0.0052 г/т, Au 0.0050 г/т.

Образец был раздроблен с помощью лабораторной дисковой вибрационной мельницы «Pulverizette-9» с рабочим стаканом объемом 200 мл. Дробление проводилось

² В большинстве этих работ неупорядоченные полиэлементные соединения класса самородных минералов ошибочно определены как интерметаллиды. Принципиальные различия неупорядоченных минералов классов самородных металлов и интерметаллидов близких химических составов – кристаллохимические. Так, на примере Pt-минералов, имеем: (1) самородная платина – неупорядоченные соединения составов (Pt, Fe, Cu, Ni, Pd, Rh и др.) кубической сингонии; (2) Pt-интерметаллиды – изоферроплатина Pt_3 Fe (сингония кубическая, структура типа Cu_3Au), тетраферроплатина PtFe, туламинит Pt_2 FeCu и ферроникельплатина Pt_2 FeNi (сингония тетрагональная). При этом возможны широкие изоморфные замещения металлов в различных кристаллохимических позициях с сохранением соотношений этих групп элементов в кристаллохимической формуле минерала.

³ 3D-технология минералогических исследований использует метод электроимпульсной дезинтеграции (Юткин, 1986; Рудашевский и др., 1991) для измельчения образца и гидросепаратор HS-11 (Рудашевский, Рудашевский, 2007) для получения HS-концентратов.

35



Рис. 1. Фрагмент изученной богатой Pt океанической Fe-Mn корки на базальтах. **Fig. 1.** Fragment of the studied rich-in-Pt oceanic Fe-Mn crust on basalts.

малыми порциями: использовалось кратковременное (< 20 с) измельчение с периодическим отделением мелкой фракции (<100 µm) продукта дробления (на ситовом делителе Retsch; предварительная очистка сит проводилась в ультразвуковой камере). Такой режим дезинтеграции пробы обеспечивал «чистоту» и максимальную сохранность минеральных индивидов в продукте дробления.

Из мелкозернистого материала на гидросепараторе (Рудашевский, Рудашевский, 2006, 2007) были получены концентраты гидросепарации (HS) тяжелых минералов Fe-Mn руды. Для сцементированных прессованием с пластиком HS-концентратов были приготовлены искусственные однослойные полированные шлифы. Тяжелые минералы в полированных шлифах исследовались методами оптической микроскопии (Axioplan фирмы Opton), электронной микроскопии и микрозондового анализа (Camscan-4DV, Link AN-10000). Для HS-концентрата тяжелых минералов был выполнен рентгенометрический анализ (дифрактометрическая система «Geiger-flex» D/max-RC фирмы Rigaku, аналитик М.А. Яговкина).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В состав HS-концентратов образца ЖМК входят фазы, идентичные главным породообразующим минералам (клинопироксен, плагиоклаз, калиевый полевой шпат, биотит) и характерным акцессориям базальтовой подложки (ильменит, титаномагнетит, Ті-хромшпинелид, циркон, апатит), что позволяет определить породы подложки как щелочные базальты (Савельев, Философова, 2005). Зерна-включения породообразующих силикатов имеют размеры 10-50 мкм: биотит развит в виде реакционных обособлений в краевых частях зерен калиевого полевого шпата или в виде мелких включений в ильмените, а плагиоклаз — в виде лейст, формирующих включения в зернах пироксена. Наиболее характерные акцессории – это Ті-оксиды, образующие идиоморфные индивиды и зерна неправильной формы размером до 100 мкм: ильменит (табл. 1, ан. 1), титаномагнетит (табл. 1, ан. 2–4) и Ті-хромшпинелид (табл. 1, ан. 5). Апатит слагает мелкие включения в ильмените (рис. 2, ϵ). Циркон — зерна неправильной формы и кристаллы размером 2-50 мкм или мелкие включения в ильмените. Редкие TR-содержащие минералы представлены лопаритом (~2 мкм включение в титаните) и монацитом (60 мкм), локализованном в вернадитовом агрегате (рис. 2, *o*, *n*). Присутствие в Fe-Mn корках зерен минералов из базальтов иллюстрируется наличием их сростков с гётитом и вернадитом (рис. 2, ∂ , 3, o).

Таблица 1. Химический состав Ті- и Ті-Сг оксидов, определенных в HS-концентратах изученного образца ЖМК

Ан.	Мин.	Рис.	MgO	MnO	FeO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	V ₂ O ₃	Сумма
1,%	ILM	2,∂	-	1.0	39.4	15.5	-	45.0	-	-	100.1
1,ф				0.02	0.83	0.30		0.85			2
2,%	TIMT	2, б	-	0.63	48.3	27.2	4.6	18.6	-	-	99.33
2,ф				0.02	1.50	0.76	0.20	0.52			3
3,%	TIMT	2, <i>u</i>	-	0.60	45.8	30.3	6.0	15.9	-	-	98.60
3,ф				0.02	1.43	0.85	0.25	0.45			3
4,%	TIMT	2, κ	-	0.66	48.3	28.6	2.73	19.0	-	-	99.29
4,ф				0.02	1.52	0.81	0.11	0.54			3
5,%	Ti- CRSP	2, л	3.5	0.63	36.6	22.4	5.0	10.2	21.2	0.88	100.41
5,ф			0.18	0.02	1.09	0.60	0.21	0.29	0.59	0.02	3

 Table 1. Chemical composition of Ti- and Ti-Cr oxides determined in HS-concentrates of the studied sample of Fe-Mn crust

Примечание. Здесь и в табл. 2–4 и 7 для всех анализов строка с индексом % показывает содержания компонентов, выраженные в мас.%, с индексом ф – коэффициенты в кристаллохимических формулах. Условия анализов: Camscan-4DV, Link AN-10000, 30 кВ, 2 нА, экспозиция 100 с; стандарты – чистые металлы и соединения известных химических составов; ILM – ильменит, TIMT – титаномагнетит, Ti-CRSP – Ti-хромшпинелид.

Сульфиды. Вторая группа тяжелых зерен в HS-концентратах объединяет сульфиды Fe, Cu, Ni, Zn, As, Pb, Ag, Mo – пирит, халькопирит, борнит, халькозин, теннантит, «пентландит никелевый», сфалерит, галенит, аргентит/акантит и молибденит (рис. 3, табл. 2). Те же сульфиды определены и в составе базальтовой подложки (Астахова, 2008, 2009, 2013). В HS-концентратах зерна этих минералов имеют неправильную форму и размеры 5–100 мкм. В полированных шлифах они мономинеральные или представляют собой полиминеральные сростки. Индивиды первичных Ni-сульфидов базальтов в составе изученной ЖМК нами не встречены: определены лишь зерна-аналоги, по химическому составу близкие к синтетическому «никелевому пентландиту» Ni₄S₃ – (Диаграммы состояния..., 2001; рис. 3, e; 4, n; табл. 2, ан. 2). Отметим характерную пористую структуру некоторых сульфидных зерен, например, халькозина (рис. 3, e) и Аg-сульфида (рис. 3, κ).

Экзотическая для магматических пород группа минералов, выделенных из HS-концентратов, представлена многочисленными зернами самородных металлов, Pt-МПГ и Fe-силицидов (Рудашевский и др., 2001).

Самородное железо. В полированных шлифах HS-концентратов постоянно присутствуют зерна самородного железа размером до 100 мкм (рис. 4, a-3, κ). Содержащие самородное железо частицы неправильной формы бывают локализованы в агрегатах Fe-Mn гидроксидов (рис. 4, a). Обычны зерна-сростки самородного железа с гётитом (рис. 4, β , ϵ , κ) и вернадитом (рис. 4, \mathcal{K} , 3); встречаются мономинеральные образования (рис. 4, δ).

Исключительно информативными для реконструкции процессов минералообразования в ЖМК и базальтах подложки являются зональные полиминеральные зерна-микроглобулы (рис. 4, ∂ -3). Это округлые частицы диаметром 20–100 мкм.



Рис. 2. Минералы, установленные в ЖМК, аналогичные характерным породообразующим минералам и акцессориям базальтовой подложки. НS-концентраты. Полированные шлифы, фото в отраженных электронах.

СРХ – моноклинный пироксен, PL – плагиоклаз, KFSP – калиевый полевой шпат, BT – биотит, ILM – ильменит, TI-MT – титаномагнетит, Ti-CRSP – титанистый хромшпинелид, ZRN – циркон, AP – апатит, TIT – титанит, MNZ – монацит, LOP – лопарит; GTH – гётит, VRN – вернадит.

Fig. 2. Minerals determined in Fe-Mn crust on basalts are similar to the characteristic rock-forming and accessory minerals of the basalt substrate. HS-concentrates. Polished sections, BSE images.

Symbols: CPX – monoclinic pyroxene, PL – plagioclase, KFSP – potassium feldspar, BT – biotite, ILM – ilmenite, TI-MT – titanomagnetite, Ti-CRSP – titanium and chrom-bearing spinel, ZRN – zircon, AP – apatite, TIT – titanite, MNZ – monazite, LOP – loparite, GTH – goethite, VRN – vernadite.



Рис. 3. Зерна сульфидов Cu, Fe, Ni, Zn, Pb, Ag и Mo, извлеченные в HS-концентраты ЖМК. Полированные шлифы, фото в отраженных электронах.

РУ – пирит, СР – халькопирит, BORN – борнит, СНС – халькозин, Ni-PN – «никелевый пентландит» Ni₄S₃, TNT – теннантит, SPH – сфалерит, GN – галенит, Ag2S – аргентит/акантит, MBD – молибденит, GTH – гётит.

Fig. 3. Grains of Cu, Fe, Ni, Zn, Pb, Ag and Mo sulfides extracted from HS-concentrates of Fe-Mn crust. Polished sections, BSE images.

Symbols: PY – pyrite, CP – chalcopyrite, BORN – bornite, CHC – chalcocite, Ni-PN – "nickel pentlandite" Ni_4S_3 , TNT – tennantite, SPH – sphalerite, GN – galena, Ag_2S – argentite/acanthite, MBD – molybdenite, GTH – goethite.

Таблица 2. Химический состав некоторых сульфидов Fe, Cu, Ni и Zn, определенных в HS-концентратах изученного образца ЖМК

Ан.	Мин.	Рис.	Fe	Ni	Cu	Zn	Со	S	As	Sb	Mn	Сумма
1,%	Ру	3, <i>a</i>	46.6	-	-	-	-	53.2	-	-	-	99.8
1,ф			1.00	-	-	-	-	2.00	-	-	-	3.00
2,%	Ni- PN	3, ж	0.32	72.5	0.61	-	0.51	25.6	-	-	0.24	99.78
2,ф			0.02	4.19	0.03	-	0.03	2.72	-	-	0.01	7.00
3,%	CHC	З, в	1.1	-	78.3	-	-	19.1	-	-	-	98.5
3,ф			0.03	-	2.00	-	-	0.97	-	-	-	3.00
4,%	SPH	3, e	0.60	-	-	66.0	-	32.8	-	-	-	99.4
4,f			0.01	-	-	0.99	-	1.00	-	-	-	2.00
5,%	TNT	3, <i>u</i>	3.0	-	41.8	5.2	-	27.3	16.6	4.4	-	98.3
5,ф			0.82	-	10.03	1.21	-	13.0	3.38	0.55	-	29.0

Table 2. Chemical composition of various Fe, Cu, Ni, and Zn sulfides determined in HS-concentrates of the studied sample of Fe-Mn crust

Примечание. Химические составы халькопирита, борнита, аргентита/акантита и молибденита стехиометрические. РУ – пирит, Ni-PN – «никелевый пентландит», CHC – халькозин, SPH – сфалерит, TNT – теннантит.

Ядро этих образований — «микрокапля» самородного железа (20–70 мкм, степень сферичности до 100%). Вокруг Fe-ядра всегда присутствует оторочка (толщиной 2–10 мкм), сложенная тонкозернистым агрегатом вюстита и магнетита. В HS-концентрате обнаружена также вюстит-магнетовая «микрокапля» с классической тонкозернистой структурой распада твердого раствора (рис. 4, u). Многие зональные частицы имеют каймы гётита и более позднего по отношению к гётиту вернадита (рис. 4, w, 3).

Химический состав самородного железа широко варьирует: содержания Fe – в интервале 45.8–99.2 мас.%, содержания Ni, Cr, Co, Al – см. табл. 3, ан. 1–10. В одной из частиц самородное железо практически не содержит Ni, но несет примеси Si и Cr (рис. 4, ∂ ; табл. 3, ан. 6).

Самородный никель. В полированных шлифах HS-концентратов определены зерна самородного никеля размером от долей микрометра до 70 мкм (рис. 4, κ –n). Наблюдались сростки таких зерен с гётитом и вернадитом (рис. 4, κ , o). Зерна самородного никеля бывают неправильной (рис. 4, κ , n) или каплевидной формы (степень сферичности до 98% – рис. 4, m–o). Установлена идеальная микросферула хром-содержащего самородного никеля (Ni,Cr) (рис. 4, μ ; табл. 3, ан. 13). В некоторых зернах (72.2–78.2 мас.% Ni) определены примеси Fe, Co, Cu и Si (табл. 3, ан. 11–15). Среди изученных зерен можно также выделить зональную микроглобулу, имеющую строение, идентичное зональным зернам самородного железа (рис. 4, d–3): «капля» железистого самородного никеля (Ni,Fe) диаметром 20 мкм (рис. 4, o; табл. 3, ан. 14) в «рубашке» тонкозернистого агрегата вюстит + магнетит и вернадит. Другой «нестандартный» объект (рис. 4, n; табл. 3, ан. 15) – частица-агрегат мелких (1–5 мкм) зерен «никелистого пентландита» Ni₄S₃, которые по границам мелких индивидов окаймляются тонкими включениями медь-содержащего самородного никеля (1–3 мкм и менее).



Рис. 4. Зерна самородных железа $(a-3, \kappa)$, никеля $(\kappa-n)$, меди (p-x) и свинца (ϕ, x) , извлеченные из HS-концентратов ЖМК. Полированные шлифы, фото в отраженных электронах.

Fe, (Fe, Co, Ni), (Fe, Cr), (Fe, Cr, Ni), (Fe, Ni, Cr), (Fe, Si, Cr), (Fe, Ni) – самородное железо (и сплавы железа); Ni, (Ni, Cr), (Ni, Fe), (Ni, Cu) – самородный никель (и сплавы никеля); Cu, (Cu, Zn), (Cu, Ni), (Cu, Sn, Zn) – самородная медь (и сплавы меди; bnz – бронза самородная; brs – латунь самородная); Pb – свинец самородный, WST – вюстит, MT – магнетит, AP – апатит, VRN – вернадит, GTH – гётит.

Fig. 4. Grains of native iron $(a-3, \kappa)$, nickel $(\kappa-\pi)$, copper (p-x) and lead (ϕ, x) , extracted from HS-concentrates of Fe-Mb crust. Polished sections, BSE images.

Fe, (Fe, Co, Ni), (Fe, Cr), (Fe, Cr, Ni), (Fe, Ni, Cr), (Fe, Si, Cr), (Fe, Ni) – native iron (and iron alloys); Ni, (Ni, Cr), (Ni, Fe), (Ni, Cu) – native nickel (and nickel alloys); Cu, (Cu, Zn), (Cu, Ni), (Cu, Sn, Zn) – native copper (and copper alloys; bnz – native bronze; brs – native brass); Symbols: Pb – native lead, VST – wüstite, MT – magnetite, AP – apatite, VRN – vernadite, GTH – goethite.

Таблица 3. Химический состав самородных железа, никеля и меди (зерна, извлеченные из HS-концентратов ЖМК)

Table 3. Chemical composition of native iron, nickel and copper (grains extracted from HS-concentrates of the studied Fe-Mn crust)

Ah.	Рис.	Fe	Ni	Cu	Co	Zn	Cr	Ti	Sn	Mn	Si	Al	Ag	Сумма
1,%	4, <i>a</i>	99.2								0.6				99.8
1,ф		0.99								0.01				1
2,%	4, б	45.8	19.7	2.6	22.0					0.25	0.6	9.0		99.95
2,ф		0.44	0.17	0.02	0.19						0.01	0.17		1
3,%		90.8	0.9				9.2							100.9
3,ф		0.89	0.01				0.10							1
4,%	4, в	69.8	9.9				17.9	0.44		1.2	0.54			99.78
4,ф		0.69	0.09				0.19	0.01		0.01	0.01			1
5,%	4, г	66.8	17.8				13.2				0.89			98.69
5,ф		0.67	0.17				0.14				0.02			1
6,%	4,∂	97.0					1.1			0.64	1.2			99.94
6,ф		0.96					0.01			0.01	0.02			1
7,%	4, e1	84.6	13.5		0.80									98.9
7,ф		0.86	0.13		0.01									1
8,%	4, <i>e</i> 2	80.1	20.6		1.0									101.7
8,ф		0.80	0.19		0.01									1
9,%	4, ж	74.4	23.9		1.35									99.65
9,ф		0.76	0.23		0.01									1
10,%	4, 3	54.7	42.4		2.7									99.8
10,ф		0.56	0.41		0.03									1
11,%	4, л	1.6	96.0	1.18	0.62					0.27				99.67
11,ф		0.01	0.97	0.01	0.01					-				1
12,%	4, м	1.5	98.2	1.0										100.7
12,ф		0.01	0.98	0.01										1
13,%	4, н	4.7	72.2				19.9				3.8			100.6
13,ф		0.05	0.67				0.21				0.07			1
14,%	4, <i>o</i>	3.5	96.9							0.3				100.7
14,ф		0.04	0.96							-				1
15,%	4, <i>n</i>	0.6	93.8	5.1										99.5
15,ф			0.95	0.05										1
16,%	4, <i>p</i>			99.8										99.8
16,ф				1.00										1.00
17,%	4, <i>c</i>	0.40	0.57	89.9		4.2			4.2					99.47
17,ф		0.01	0.01	0.92		0.04			0.02					1
18,%	4, <i>m</i>		17.0	83.3										100.3
18,ф			0.18	0.82										1
19,%	4, y	0.39		82.6		5.8			10.1					98.89
19,ф				0.88		0.06			0.06					1
20,%	4, <i>ф</i>	0.28	0.56	89.9		7.1			1.2					99.04
20,ф				0.92		0.07			0.01					1
21,%	4, <i>x</i>	0.4		64.9					26.0	0.73	1.1		5.7	98.83
21,ф		0.01		0.75					0.16	0.01	0.03		0.04	1

Примечание. Ан. 1-10 - самородное железо, ан. 11-15 - самородный никель, ан. 16-21 - самородная медь.

41

Самородная медь. В полированных шлифах нередко присутствуют зерна самородной меди размерами 30–100 мкм (рис. 4, p–х; табл. 3, ан. 16–21). Среди них – зерна почти чистой меди (Си 99.8 мас.%; рис. 4, p) и сплавов меди – природной латуни (Zn 4.2–7.1 мас.%; (рис. 4, c, ϕ , x), никель-содержащей меди (Ni 17 мас.%; рис. 4, m); природной серебро-содержащей бронзы (Sn 10–26 мас.%, Ag до 5.7 мас.%; рис. 4, y, x). Зерна природных бронзы и латуни установлены в сростках с силицидами железа и МПГ. Отметим, что температурный интервал устойчивости Fe-силицидов составляет 1212–1040 °С (Шевко и др., 2014); температуры плавления сопровождающих силициды сплавов меди лежат в интервале 930–1140 °С. Зерна самородной меди, как правило, неправильной формы (рис. 4, c–x), иногда – сферической (50 мкм, степень сферичности ~80%, рис. 4, p). В сростках природных латуни и бронзы



Рис. 5. Зерна самородных титана, вольфрама и «малых» Zr-минералов – бадделеита, неназванных соединений Al₂ZrO₅ и Al₄ZrO₈, извлеченные из HS-концентратов ЖМК. Полированные шлифы, фото в отраженных электронах.

(Ti, Fe, Al) – самородный титан, SCHL – шеелит, WT – вольфрамит, W – самородный вольфрам, Al₂ZrO₅ и Al₄ZrO₈ – неназванные фазы, BDL – бадделеит, (Ni, W, Fe) – самородный никель, (Fe, Ni, Cr) – самородное железо, AP – апатит, GTH – гётит.

Fig 5. Grains of native titanium, tungsten and "minor" Zr-minerals – baddeleyite, unnamed compounds Al_2ZrO_5 and Al_4ZrO_6 – extracted from HS-concentrates of Fe-Mn crust. Polished sections, BSE images.

Symbols: (Ti, Fe, Al) – native titanium, SCHL – scheelite, WT – wolframite, W – native tungsten, Al_2ZrO_5 and Al_4ZrO_8 – unnamed, BDL – baddeleyite, (Ni, W, Fe) – native nickel, (Fe, Ni, Cr) – native iron, AP – apatite, GTH – goethite.

(рис. 4, *x*) по взаимоотношениям этих минералов бронза кристаллизовалась вслед за латунью. Оба минерала наблюдаются в срастаниях с более поздним (каймы вокруг индивидов) самородным свинцом (рис. 4, ϕ , *x*). Подчеркнем пористость некоторых зерен (рис. 4, *m*). Зерна самородной меди встречены и в виде сростков с апатитом (рис. 4, ϕ) и с вернадитом (рис. 4, *c*, *y*).

Самородный титан. В HS-концентрате обнаружены два зерна неизвестного ранее в природе самородного титана (Ti, Fe, Al) (Рудашевский и др., 2001). Зерна этого минерала неправильной формы, одно из них обособленное, другое в сростке с гётитом (рис. 5, a, b; табл. 4, ан. 1 и 2).

Самородный вольфрам. Вольфрам не является характерным элементом пород основного состава. Вместе с тем самородный вольфрам обнаружен в продуктах эксгаляций базальтового Большого трещинного Толбачинского вулкана, Камчатка (Главатских, Трубкин, 2000). В базальтах подложки океанических Fe-Mn руд и в самих корках на базальтах определены шеелит и вольфрамит, а также заметные концентрации вольфрама (до 0.12 мас.%) (Рудашевский и др., 2001; Астахова, Колесник и др., 2010; Астахова, Леликов, 2013). Из HS-концентратов ЖМК изученного образца выделены 8 зерен минералов вольфрама: вольфрамит (Fe,Mn)WO₄ (FeO 12.5–15.8 мас.%, MnO 10.6–7.7 мас.%; рис. 5, *г*, *д*), гюбнерит (Mn,Fe)WO₄ (MnO 21.1 мас.%, FeO 2.3 мас.%), шеелит CaWO₄ (рис. 5, *в*) и три частицы самородного вольфрама (рис. 5, *д*–*ж*; табл. 4, ан. 3). Рис. 5, *д* иллюстрирует замещение вольфрамита самородным вольфрамом. Отметим пористость в кайме новообразованного вольфрама. В одной из частиц вольфрама наблюдаются включения самородного никеля (Ni, W, Fe) (рис. 5, *ж*; табл. 4, ан. 3). На рис. 5, *е* видны пористые зерна неправильной формы самородного вольфрама, локализованные в агрегате гётита.

В полированных шлифах, кроме циркона (рис. 2, *г*, *м*, *н*), определены еще несколько зерен других циркониевых минералов — бадделеита ZrO_2 и неназванных соединений Al_2ZrO_5 и Al_4ZrO_8 (рис. 5, *3*–*к*). Химический состав Al_2ZrO_5 (мас.%): ZrO_2 34.0, Al_2O_3 65.8, Fe_2O_3 0.31, HfO_2 0.80, сумма 100.91; $(Zr_{0.88}Hf_{0.01}Fe^{3+}_{0.01})_{0.90}Al_{2.06}O_5$. Кристалл Al_2ZrO_5 находится в срастаниях с самородным железом и с апатитом (рис. 5, *3*).

Таблица 4. Химический состав самородных титана, вольфрама и W-содержащего никеля, извлеченных из HS-концентратов ЖМК

Ан.	Рис.	Fe	Cr	Ni	Ti	W	Mn	Si	Al	Сум.
1, %	5, a	20.5	0.37		75.9				2.1	98.87
1, ф		0.18	0.01		0.78				0.04	1.00
2, %	5, б	33.2	0.86		57.9		0.51	0.81	5.0	98.28
2, ф		0.29	0.01		0.60			0.01	0.09	1.00
3, %	5, ж	0.5		1.1		97.9				99.5
3, ф		0.01		0.03		0.95				1.00
4, %	5, ж	5.0		60.0		34.4				99.4
4, ф		0.07		0.79		0.14				1.00

 Table 4. Chemical composition of native titanium, tungsten and W-nickel extracted from HS-concentrates of Fe-Mn crust

Примечание. Ан. 1 и 2 – самородный титан, ан. 3 – самородный вольфрам, ан. 4 – самородный никель (Ni, W, Fe).

Минералы платиновой группы. В изученном образце установлены Pt-минералы (Рудашевский и др., 2001). В HS-концентратах определены неназванный Pt-Cu силицид (Cu,Pt)₄Si) и рустенбургит (Pt,Pd)₃(Sn,Sb) (рис. 6; табл. 5, ан. 1–3). (Cu,Pt)₄Si совместно с природной бронзой (табл. 5, ан. 7, 8) локализован в интерстициях зерен силицидов железа (рис. 6, a-e): гупейита Fe₃Si, цзифенгита Fe₅Si₃ (открыты в космической пыли; Yu Zuxiang, 1984) и хапкеита Fe₂Si (открыт в лунном метеорите; Anand et al., 2005; табл. 5, ан. 4–6).

Первый утвержденный КНМ ММА силицид элементов платиновой группы – палладосилицид Pd₂Si – открыт нами в хромитовых рудах гарцбургитового массива Капалагулу (Танзания) и хромититах горизонта UG2 Бушвельдского комплекса (ЮАР) и описан в работе (Cabri et al., 2015). Палладосилицид сопровождается в Капалагулу обычными для ультрамафитов хромитом, пирротином/троилитом, пентландитом, халькопиритом, галенитом, магнетитом, арсенопиритом, цирконом. В образце из UG2 этот минерал ассоциирован с хромитом, пирротином, пентландитом и несколькими МПГ (лауритом RuS₂, тетраферроплатиной PtFe, изоферроплатиной Pt₃Fe, соболевскитом PdBi₂, котульскитом PdTe).

Таким образом, в отличие от минерализаций большинства известных мафит-ультрамафитовых массивов, в изученном образце вулканитов основной Pt-MПГ – это Pt-Cu силицид, а не традиционные Fe-Pt сплавы. Железо в ассоциациях с (Cu,Pt)₄Si связано в Fe-силицидах. Кроме того, МПГ в океанических рудах сопровождаются самородными металлами (рис. 6, $a-\epsilon$), а не сульфидами Fe, Ni и Cu как в платино-



Рис. 6. Зерна минералов платиновой группы и силицидов железа в HS-концентратах ЖМК на базальтах. Полированные шлифы, фото в отраженных электронах.

RSB – рустенбургит (Pt,Pd)₃(Sn,Sb), (Cu,Pt)₄Si – неназванная фаза, Fe_5Si_3 – ксифенгит, Fe_2Si – хапкеит, Fe_3Si - гупейит, BNZ – самородная бронза, GTH – гётит.

Fig. 6. Grains of platinum-group minerals and silicides of iron in HS-concentrates of Fe-Mn crusts on basalts. Polished sections, BSE images.

Symbols: RSB – rustenburgite (Pt,Pd)₃(Sn,Sb), (Cu,Pt)₄Si – unnamed, Fe_3Si_3 – xifengite, Fe_2Si – hapkeite, Fe_3Si – gupeiite, BNZ – native bronze, GTH – goethite.

носных мафит-ультрамафитовых породах. Природное происхождение диагностированных МПГ и силицидов железа в изученном образце иллюстрируется сростком этих минералов с гётитом в Fe-Mn корке (рис. 6, *a*). Установленные химические составы силицида Cu и Pt соответствуют известному для бинарной диаграммы состояния Cu–Si (Хансен, Андерко, 1962; Шанк, 1984) искусственному соединению Cu₄Si. Обнаруженные Pt-МПГ могут быть связаны с плутоническими пироксенитгаббровыми породами, развитыми в придонных обособлениях в океане (Бортников и др., 2006).

Минералы железо-марганцевой корки. Доминирующие минералы — вернадит и гётит (рис. 7, a—d), их упрощенные формулы соответственно H₂MnO₃+H₂O. и (Fe³⁺, Ti, Cr, Ni)O(OH). В измельченной (<100 мкм) Fe-Mn корке преобладает вернадит (рис. 7, a), в меньших количествах присутствуют гётит (рис. 7, δ) и зерна-сростки гётит-вернадит (рис. 7, c, d). Вернадит, судя по взаимоотношениям в полированных шлифах, образует каймы вокруг гётита (рис. 7, c, d). Химический состав гётита широко варьирует. Так, гётит, включающий кристалл титаномагнетита, концентрирует титан (рис. 7, e; табл. 6, ан. 1). Гётит, образующий псевдоморфозы по кристаллу Ti-хромшпинелида, обогащен хромом и титаном (рис. 7, e; табл. 6, ан. 2).

Таблица 5. Химический состав (мас.%) МПГ и сопровождающих их минералов Fe-Mn корки на базальтах

				Анализы м	иинералов			
Элемент	(Cu,l	Pt) ₄ Si	RSB	Fe ₅ Si ₃	Fe ₂ Si	Fe ₃ Si	BI	٧Z
	1	2	3	4	5	6	7	8
Pt	36.3	32.6	66.9	-	-	-	3.6	-
Pd	-	-	13.0	-	-	-	-	-
Cu	54.4	58.2	0.9	3.1	2.9	0.79	83.2	64.9
Fe	2.8	0.76	-	70.4	75.5	83.7	2.9	-
Ni	-	-	0.9	0.87	-	-	-	0.4
Ag	-	-	-	-	-	-	1.2	5.7
Sn	-	-	16.8	-	-	-	8.0	26.0
Si	7.3	7.3	-	22.7	19.9	13.9	1.3	1.1
Ti	-	-	-	0.97	-	-	-	-
Mn	0.62	0.72	-	0.56	0.77	1.04	0.27	0.73
Cr	-	-	-	0.69	0.57	0.24	-	-
Сумма	101.42	99.58	99.6	99.29	99.64	99.67	100.47	98.83
Рис.	6, г	б, в	6, д	6, a	б, в	б, в	б, в	6, г

Table 5. Chemical composition (wt %) of PGMs and associating minerals of Fe-Mn crust on basalts

Кристаллохимические формулы минералов:

ан. 1, $(Cu,Pt)_4Si - (Cu_{3.14}Pt_{0.68}Fe_{0.18}Mn_{0.04})_{4.04}Si_{0.96};$

ан. 2, $(Cu, Pt)_4Si - (Cu_{3.35}Pt_{0.61}Fe_{0.05}Mn_{0.05})_{4.06}Si_{0.95};$

- ан. 3, рустенбургит (RSB) $(Pt_{2,13}Pd_{0.76}Ni_{0.09}Cu_{0.09})_{3.07}(Sn_{0.87}Sb_{0.06})_{0.93};$
- ан. 4, $Fe_5Si_3 (Fe_{4.64}Cu_{0.18}Ni_{0.05}Cr_{0.05}Mn_{0.04})_{4.96}(Si_{2.96}Ti_{0.07})_{3.03};$

a. 5, $Fe_2Si - (Fe_{1.90}Cu_{0.06}Cr_{0.02}Mn_{0.02})_{2.00}Si_{1.00};$

a. 6, $Fe_3Si - (Fe_{2.95}Mn_{0.04}Cu_{0.02}Cr_{0.01})_{3.02}Si_{0.98}$;

ан. 7, бронза (BNZ) – $(Cu_{0.87}Sn_{0.05}Fe_{0.03}Si_{0.03}Pt_{0.01}Ag_{0.01})_{1.00};$

ан. 8, бронза – $(Cu_{0.75}Sn_{0.16}Ag_{0.04}Si_{0.03}Mn_{0.01}Fe_{0.01})_{1.00}$.



Рис. 7. Характерные минералы и их ассоциации в Fe-Mn корках на базальтах. Полированные шлифы, фото в отраженных электронах.

VRN – вернадит, GTH – гётит, BRT – барит, AP – апатит, Ti-MT – титаномагнетит, WST – вюстит, MT – магнетит, (Fe, Ni) – Ni-железо самородное.

Fig. 7. Characteristic minerals and their associations in Fe-Mn crusts on basalts. Polished sections, BSE images. Symbols: VRN – vernadite, GTH – goethite, BRT – barite, AR – apatite, Ti-MT – titanomagnetite, WST – wüstite, MT – magnetite, (Fe, Ni) – Ni-bearing native iron.

Ан.	Рис.	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	NiO	CoO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MnO	Сумма
1	7, в	65.0	5.7	0.37	0.42	-	8.9	-	0.51	80.9
2	7, г	80.6	1.1	5.4	0.39	-	0.56	0.45	0.46	88.96
3	7,∂	75.0	1.6	0.60	10.4	0.75	2.4	0.44	-	91.19
4	7,∂	84.5	0.59	0.25	2.5	-	0.61	-	0.51	88.96

Таблица 6. Химический состав различных гётитовых участков Fe-Mn корки

|--|

Таблица 7. Химический состав кристаллов апатита II в Fe-Mn корке

Table 7.	Chemical	composition	of apatite	II crystals in	the Fe-Mn crust
		1		2	

Ан.	Рис.	CaO	P_2O_5	SO ₃	SiO ₂	FeO	Сумма
1, %	7, κ	55.1	37.5	2.8	2.4	0.58	98.31
1, ф		4.93	2.65	0.18	0.20	0.04	8
2, %	7, м	55.7	38.9	3.4	-	-	98.9
2, ф		5.02	2.77	0.21			8

Псевдоморфоза по глобуле никелистого железа имеет состав никелистого гётита (рис. 7, *д*; табл. 6, ан. 3), а включающий эту частицу гидроксид также обогащен никелем (рис. 7, *д*; табл. 6, ан. 4).

Рис. 7, e-u наглядно иллюстрируют на примере зональных полиминеральных частиц Ni-содержащего железа (см. рис. 4, e-3) различные уровни замещения гётитом минералов железа в этих образованиях: 1) локальное развитие гётита на границе (Fe, Ni) «ядро» и вюстит-магнетитовый агрегат (рис. 7, e); 2) интенсивное замещение гётитом самородного железа (Fe, Ni) и минералов агрегата вюстит + магнетит (рис. 7, w, 3); 3) полную псевдоморфозу гётита по первичной частице (рис. 7, u).

Апатит в Fe-Mn корке представлен новой генерацией (II) — копьевидными кристаллами в сростках с гётитом (рис. 7, к). Установлены зерна апатита II (длиной до 70 мкм) с включениями пластинчатых кристаллов барита (рис. 7, м). Апатит содержит примеси S и Si (табл. 7).

ДИСКУССИЯ

Большинство «чужеродных» зерен в составе Fe-Mn корки аналогичны породообразующим и акцессорным минералам базальтов подложки (рис. 2). Их присутствие в составе корки объясняют наложением гидротермальных процессов или размывом базальтов подложки (Штеренберг, Васильева, 1979; Давыдов и др., 1998; Коноплева и др., 2004; Торохов, Мельников, 2005).

Самородные металлы разбиваются на две контрастные группы: 1) входящие в состав сульфидов базальтов (Fe, Cu, Ni, Co, Zn, Pb, Ag), 2) элементы кислородсодержащих акцессориев базальтов (Fe, Ti, Cr, W, Al, Si). Особый интерес представляют наблюдаемые в HS-концентратах ЖМК «микрокапли» самородного железа, Ni-содержащего самородного железа (рис. 4, d-3), самородного никеля, самородных Cr-содержащего и Fe-содержащего никеля (рис. 4, m-o), а также самородной меди (рис. 4, p). Морфология и химический состав предполагают высокотемпературное восстановление и кристаллизацию «микрокапель» из расплавов этих металлов. Элементы первичных акцессориев в базальтах в тех же высокотемпературных условиях, видимо, восстанавливались и в результате диффузии входили в состав твердых

47

растворов самородных металлов. Зерна минералов базальтов и самородных металлов, видимо, привносились газовыми потоками в Fe-Mn корку по границам зерен и другим «каналам» проницаемости в базальтах в виде наночастиц и микрокапель металлических расплавов. Такая форма переноса зерен из базальтовой подложки в Fe-Mn корки была предложена О.Н. Колесник и Н.В. Астаховой (2018). Т. Обертюр с соавторами (Oberthur et al., 2021, 2023) допускают возможность привноса Fe-Pt минералов и небольших микрокапель сплавов металлов в трубки железистых дунитов Моихук и Онвервахт, Бушвельд (ЮАР) из более ранних магнезиальных дунитов. Микрокапли коагулировали с образованием более крупных зерен.

Совокупность рассмотренных фактов объясняет «богатую рудную минералогию» Fe-Mn корок на базальтах. По данным H.B. Астаховой и соавторов (2010), комплексы рудных минералов в базальтах и в сопровождающих их Fe-Mn корках практически идентичны (например, в подводных возвышенностях Японского моря).

Возможные схемы преобразований первичных минералов базальтов (сульфидов и оксидов-акцессориев) в самородные металлы следующие:

1) халькопирит CuFeS $_2 \to$ борнит Cu $_5 FeS_4 \to$ халькозин Cu $_2S \to$ самородная медь Cu4;

2) теннантит $Cu_{10}(Zn,Fe)_2As_4S_{13}$ + сфалерит $ZnS \rightarrow$ самородная латунь (Cu, Zn);

3) халькопирит CuFeS₂ + касситерит SnO₂ (?)⁵ → самородная бронза (Cu, Sn);

4) пентландит (?) (в HS-концентратах не обнаружен) \rightarrow «никелевый пентландит» $Ni_4S_3 \rightarrow$ самородный никель Ni;

5) пирит FeS_2 /пирротин (?) (в HS-концентратах не обнаружен) \rightarrow самородное железо Fe;

6) пирит $FeS_2/пирротин + пентландит (?) \rightarrow самородное железо (Fe, Ni, Co);$

7) хромшпинелид $Fe^{2+}(Fe^{3+}, Cr, Ti, Al)_2O_4 \rightarrow$ самородное железо (Fe, Cr, Al);

8) галенит PbS → самородный свинец Pb;

9) титаномагнетит $\text{Fe}^{2+}(\text{Fe}^{3+},\text{Ti},\text{Al})_2\text{O}_4 \rightarrow \text{самородный титан (Ti, Fe, Al);}$

10) вольфрамит FeWO₄ \rightarrow самородный вольфрам W;

11) аргентит/акантит Ад₂S → примесь Ад в самородной бронзе.

Рассмотренные схемы предполагают вынос значительной части железа и серы из первичных минералов. Примером служат пористые зерна халькозина (рис. 3, e; табл. 2, ан. 3) и самородной меди (Cu, Ni) (рис. 4, m; табл. 3, ан. 4). Пористость наблюдается и у некоторых других зерен исходных сульфидов, например, Ag-сульфида (рис. 4, n) и самородных металлов (самородный вольфрам; рис. 5, d, e) в базальтах.

Возможный механизм образования «никелевого пентландита» состоит в плавном нагревании пентландита и его быстром охлаждении при ~800 °C, что приводит к образованию «безжелезистого никелевого пентландита» примерного состава Ni_4S_3 (Диаграммы состояния..., 2001). Нами в изученном образце определен именно «безжелезистый никелевый пентландит» (табл. 2, ан. 2); известно, что для пентландита

⁴ В литературе рассматриваются различные условия подобных преобразований. Например, ряд халькопирит — борнит — халькозин реализуется при комнатной температуре в условиях повышения Eh среды (Гаррелс, 1962; Гаррелс, Крайст, 1968). Процессы замещения сульфидов железа сульфидами меди протекают в зонах окисления и вторичного сульфидного обогащения меднорудных и полиметаллических месторождений. Также образование самородной меди связано с высокотемпературной восстановительной обстановкой.

⁵ В HS-концентратах не обнаружен, но определен в Fe-Mn корках и в базальтах (Астахова и др., 2010).

 $(Ni,Fe)_9S_8$ (Ni + Fe)/S = 9/8 = 1.125, а для «пентландита никелевого» Ni_4S_3 Ni/S = 4/3 = 1.333 (Ni_4S_3 по отношению к обычному пентландиту обеднен и серой).

Для выбора адекватной модели формирования рассмотренных рудных ассоциаций необходим анализ системы Fe-Mn корка + базальт в отношении фугитивности кислорода (Frost, 1991) и температуры (Банных и др., 1986; Диаграммы состояния..., 1996—2001). Для базальтов температура кристаллизации, определенная по результатам гомогенизации расплавных включений во вкрапленниках клинопироксена и по составу этого минерала, лежит в интервале 1100—1295 °C (Сафонова и др., 2008). Фугитивность кислорода соответствует обычному для базальтов фаялит-магнетит-кварц буферу (FMQ).

Для минералов Fe-Mn корки температурные условия следующие:

1) самородное железо – вюстит, ~1500 °С (солидусы «микрокапель» сплавов Fe, Ni и Cr);

2) самородное железо – силициды железа, 1212–1040 °С (Шевко и др., 2014);

3) вюстит – магнетит, > 570 °С (устойчивость твердого раствора вюстит – магнетит).

Образование самородных металлов и некоторых других рудных минералов в Fe-Mn корках и в базальтах подложки может быть связано с воздействием на породы высокотемпературного газогидротермального или «сухого» восстановительного (Рычагов и др., 2005) рудоносного флюида, отделившегося от базальтового расплава. О.Н. Колесник и Н.В. Астахова (2018) разделяют рудные минералы на три группы: 1) высокотемпературную (самородные металлы, «интерметаллиды», фосфиды; 300– 400 °C); 2) среднетемпературную (оксиды, сульфиды, сульфаты; 200–300 °C); 3) «низкотемпературные наложенные» минералы (железистые алюмосиликаты, оксиды железа и марганца в порах базальтов; < 100 °C). С.Н. Рычагов и соавторы (2005) считают, что температура рудоносного флюида была не ниже 500–600 °C.

Существует гипотеза о космогенном источнике присутствующих в океанических Fe-Mn корках тенитовых (Ni, Fe) микроглобул («микрометеоритов») с мельчайшими (< 1 мкм, «космическая пыль») включениями Rh-содержащей платины (Савельев и др., 2020). Эти микроглобулы окружены каймами Fe-Mn гидроксидов. Однако космогенная модель не может объяснить присутствие в составе корок других самородных металлов (самородных никеля, меди, титана, вольфрама).

Важно подчеркнуть, что температура образования самородных металлов ~1500 °С, (солидусы сплавов Fe, Ni и Cr) существенно выше температуры кристаллизации базальтовой магмы. Поэтому они не могли возникнуть из постмагматического базальтового флюида. А.Е. Лукин (2009) рассматривает возможность их появления в результате деятельности глубинных резко восстановительных горячих газовых потоков, связанных с суперплюмами (Рябчиков, Когарко, 2006; Карпов и др., 2012; и др.).

В условиях магнетит-гематитового (МН) буфера флюид может существовать только в форме вода + углекислота (Граменицкий и др., 2000). Как следствие, в Fe-Mn корке создаются окислительные условия минералообразования, и кристаллизация Cr-Ti-Fe оксидов и самородных металлов невозможна. Многие зерна «чужеродных» минералов в HS-концентратах присутствуют в срастаниях с гётитом (рис. 2, d; 2, 3; 2, 0; 3, κ ; 4, e-c; 4, κ ; 5, d; 5, e; 6, a; 7, d; 7, e; 7, e; 7, $\mathcal{K}-\kappa$), с вернадитом (рис. 4, o; 4, c; 4, y; 7, a), с гётитом и вернадитом (рис. 4, \mathcal{K} ; 7, c; 7, d). Установлены различные степени замещения (все «чужеродные» минералы – оксиды и самородные металлы – присутствуют в Fe-Mn корке только в качестве реликтов), вплоть до полных псевдоморфоз гётита по этим минералам (рис. 7, e-u). Подчеркнем в этой связи, что присутствие широкого комплекса рудных минералов в Fe-Mn корке не является доказательством их кристаллизации непосредственно в этой корке.

49

РУДАШЕВСКИЙ и др.

Гидрогенное формирование океанических Fe-Mn корок и конкреций происходит в результате осаждения растворенных ионов Mn^{2+} (Ba^{2+} , Sr^{2+})⁶ и коллоидных частиц гидроксида железа Fe(OH)₃ на поверхности подводных возвышенностей (Безруков и др., 1976; Glasby et al., 1976; Halbach et al., 1981; Андреев, Андреева, 1984; Новиков, 2019). Минералы марганца извлекают очень незначительные количества катионов тяжелых металлов из пограничного слоя придонной воды (Новиков, 2019). При этом глубина океана (1000–6000 м), давление (100–600 атм), температура придонного слоя воды (1.5–4 °C) не оказывают заметного влияния на образование и рост Fe-Mn отложений (Новиков, 2019). Можно предположить, что тяжелые металлы и ряд других элементов (Si, Al, Ca, P, S) заимствовались из магматических пород подложки, в том числе в форме «чужеродных» частиц, извлеченных флюидным потоком из базальтов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Традиционным источником самородных металлов и других рудных минералов в Fe-Mn рудах и базальтах подложки считается высокотемпературный постмагматический газогидротермальный или «сухой» восстановительный (Рычагов и др., 2005) рудоносный флюид, отделившийся от базальтового расплава (Арсамаков и др., 1988; Астахова, 2007а, 2007, 2008, 2009, 2013; Астахова, Введенская, 2003; Астахова, Колесник, 2011; Астахова, Леликов, 2013; Астахова и др., 2003, 2013; 2014; Колесник, Астахова, 2018; и др.). С нашей точки зрения, формирование Fe-Mn корок на базальтах обусловлено концентрированием металлов за счет двух контрастных источников: 1) осаждения из морской воды океана растворенных ионов $Mn^2 (Ba^{2+}, Sr^{2+})$ и коллоидных частиц гидроксидов железа Fe(OH)₃ на поверхности подводных базальтовых возвышенностей; 2) кристаллизации железа и широкого спектра металлов (черных, цветных и благородных) в форме самородных фаз из глубинных мантийных флюидных потоков.

Авторы искренне признательны коллегам Л.И. Аникеевой, С.И. Андрееву, М.П. Торохову и В.Е. Казаковой, предоставившим нам в 2001 г. для исследований образец Fe-Mn корки на базальтах, а также М.А. Яговкиной за проведение рентгенометрического анализа изученного образца.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Андреев С.И. Металлогения железомарганцевых образований Тихого океана. СПб: Недра, **1994.** 191 с.

Арсамаков Х.И., Кругляков В.В., Марукшин А.И. Самородные металлы и интерметаллические соединения в пелагических осадках Тихого океана // Литология и полезные ископаемые. **1988.** № 4. С. 122–126.

Астахова И.Н. Аутигенные образования в позднекайнозойских отложениях окраинных морей востока Азии. Владивосток: Дальнаука, **2007а**. 244 с.

Астахова И.Н. Железо-марганцевые образования Японского моря, их химический состав и генезис. М.: Наука, **20076**. С. 121–130.

Астахова И.Н. Благородные, редкоземельные и цветные металлы в железо-марганцевых корках Японского моря // Доклады РАН. **2008**. Т. 422. № 4. С. 522–527.

Астахова Н.В. Благородные и цветные металлы в железомарганцевых корках центральной части Охотского моря // Океанология. **2009**. Т. 49. № 3. С. 440–452.

Астахова Н.В. Формы нахождения и особенности распределения благородных и цветных металлов в железо-марганцевых корках Японского моря // Океанология. **2013.** Т. 53. № 6. С. 769–785.

50

⁶ В работе О.Н. Колесник и Н.В. Астаховой (2018) на представительной (8 образцов) выборке образцов Fe-Mn корок на базальтах подводных возвышенностей Японского моря показано концентрирование Ва и Sr именно в богатых марганцем корах.

Астахова Н.В., Введенская И.А. Химический состав и генезис железо-марганцевых образований подводных вулканов и возвышенностей Японского моря // Вулканология и сейсмология. **2003.** № 6. С. 1–8.

Астахова Н.В., Колесник О.Н. Акцессорные металлы в железо-марганцевых корках хребта Галагана (Японское море) // Тихоокеанская геология. **2011.** Т. 30. № 6. С. 97–109.

Астахова Н.В., Колесник О.Н., Съедин В.Т. Рудная минерализация в вулканических породах подводных возвышенностей Японского моря // Геохимия. **2014**. № 2. С. 158–177.

Астахова Н.В., Леликов Е.П. Особенности железо-марганцевого рудообразования на подводном хребте Витязя // Геология и геофизика. **2013**. Т. 54. № 5. С. 676–686.

Астахова Н.В., Колесник О.Н., Съедин В.Т. Цветные, благородные и редкоземельные металлы в железомарганцевых корках и базальтах возвышенности Беляевского (Японское море) // Вестник КРАУНЦ. Серия Науки о Земле. **2010.** № 2. Вып. 16. С. 152–166.

Банных О.А., Будберг П.Б., Алисова С.П. и др. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа. М.: Металлургия, **1986**. 440 с.

Батурин Г.Н. Руды океана. М.: Наука, **1993**. 301 с.

Бортников Н.С., Мочалов А.Г., Черкашев Г.А. Самородные минералы и интерметаллиды благородных и цветных металлов в осадках впадины Маркова, Срединно-Атлантический хребет // Доклады РАН. **2006.** Т. 409. № 4. С. 522–527.

Главатских С.Ф., Трубкин Н.В. Первые находки самородных вольфрама и серебра в продуктах эксгаляций большого трещинного Толбачинского извержения (Камчатка) // Доклады РАН. **2000.** Т. 373. № 4. С. 523–526.

Граменицкий Е.Н., Котельников А.Р., Батанова А.М., Щекина Т.И., Плечов П.Ю. Экспериментальная и техническая петрология. М.: Научный мир, **2000.** 416 с.

Давыдов М.П., Судариков С.М., Колосов О.В. Самородные металлы и интерметаллические соединения в осадках и взвесях гидротермально-активных сегментов Восточно-Тихоокеанского поднятия // Литология и полезные ископаемые. **1998**. № 1. С. 17–29.

Диаграммы состояния двойных металлических систем / Ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1996–2000, **2001.** Т. 3. Книга 1. 972 с.

Карпов Г.А., Аникин Л.П., Николаева А.Г. Самородные металлы и интерметаллиды в пеплах действующих вулканов Камчатки и Исландии / Материалы конференции, посвященной Дню вулканолога «Вулканизм и связанные с ним процессы» ИВиС ДВО РАН. 2012 г. Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН. Петропавловск-Камчатский.

Колесник О.Н., Астахова Н.В. Зерна цветных и благородных металлов в железо-марганцевых образованиях и магматических породах подводных возвышенностей Японского моря // Океанология. 2018. Т. 58. № 1. С. 80–88.

Коноплева Е.В., Батурин Г.Н., Голева Р.В., Дубинчук В.Т., Мельников М.Е., Ожогина Е.Г., Юбко В.М. Формы золота и платины в железомарганцевых корках Магеллановых гор (Тихий океан) // Доклады РАН. **2004**. Т. 397. № 2. С. 253–257.

Лукин А.Е. Самородно-металлические микро- и нановключения в формациях нефтегазоносных бассейнов – трассеры суперглубинных флюидов // Геофизический журнал. **2009**. Т. 31. № 2. С. 61–92.

Новиков В.Г. Железомарганцевые отложения в океане: от наночастиц до макрообъектов // Природа. **2019**. № 11. С. 39–49.

Рудашевский Н.С., Крецер Ю.Л., Аникеева Л.И., Андреев С.И., Торохов М.П., Казакова В.Е. Минералы платины в железомарганцевых океанических корках // Доклады РАН. **2001**. Т. 378. № 2. С. 246–250.

Рудашевский Н.С., Бураков Б.Е., Лупал С.Д., Шулояков А.Д., Курец В.И., Хаецкий В.В. Высвобождение и концентрирование акцессорных минералов посредством электроимпульсной дезинтеграции — эффективный метод технологической минералогии // ЗВМО. **1991.** Вып. 1. С. 72–81.

Рудашевский Н.С., Крецер Ю.Л., Рудашевский В.Н. Рациональная технология исследования минералогии руд месторождений элементов платиновой группы / Годичное собрание Минералогического общества при РАН. Санкт-Петербург. 30 мая – 1 июня 2001, СПб., **2001**. С. 150–151.

Рудашевский Н.С., Лупал С.Д., Рудашевский В.Н. Гидравлический классификатор. Патент на изобретение № 216530. Российская Федерация. М., **2001.**

Рудашевский Н.С., Рудашевский В.Н. Гидравлический классификатор. Патент на изобретение № 2281808. Российская Федерация. М., **2006.**

Рудашевский Н.С., Рудашевский В.Н. Гидравлический классификатор. Патент на изобретение № 69418, полезная модель. Российская Федерация. М., **2007**.

Рудашевский Н.С. Рудашевский В.Н. 3D-Минералогическая технология исследования руд и технологических продуктов коренных месторождений благородных металлов / Материалы

Юбилейного съезда Российского минералогического общества «200 лет РМО». СПб., 2017. Т. 2. С. 146–148.

Рычагов С.Н., Главатских С.Ф., Сандимирова Е.И., Белоусов В.И. Рудные минералы в структуре гидротермально-магматических систем: состав, распределение, условия формирования / Геотермальные и минеральные ресурсы областей современного вулканизма. Материалы Международного полевого Курило-Камчатского семинара. Петропавловск-Камчатский, **2005.** С. 363–379.

Рябчиков И.Д., Когарко Л.Н. Физико-химические параметры материала глубинных плюмов // Геология и геофизика. **2016.** Т. 57. № 5. С. 874–888.

Савельев Д.П., Философова Т.М. Минералогические особенности меловых щелочных базальтов п-ова Камчатский Мыс (Восточная Камчатка) / Вестник КРАУНЦ. Серия Науки о Земле. 2005. № 5. С. 152–166.

Савельев Д.П., Ханчук А.И., Савельева О.Л., Москалева С.В., Михайлик П.Е. Первая находка платины в космогенных сферулах железо-марганцевых корок (гайот Федорова, Магеллановы Горы, Тихий океан) // Доклады РАН. Науки о Земле. **2020.** Т. 491. № 2. С. 15–19.

Салтыковский А.Я., Титаева Н.А., Геншафт Ю.С. Изотопия, геохимия базальтов Исландии и мантийный плюм // Вулканология и сейсмология. **1998.** № 3. С. 25–38.

Шевко В.М., Сержанов Г.М., Бадикова А.Д., Утеева Р.А. Термоповедение силицидов железа // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. **2014**. Ч. 3. № 10. С. 41–45.

Торохов М.П., Мельников М.Е. Акцессорные минералы в гидрогенных железомарганцевых корках Тихого Океана – россыпной механизм накопления // Доклады РАН. **2005.** Т. 405. № 4. С. 511.

Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов, т. І, ІІ, М.: Металлургиздат, **1962**, 1488 с.

Шанк Ф. Структуры двойных сплавов. М.: Металлургия, **1984.** 592 с.

Штеренберг Л.Е., Васильева Г.Л. Самородные металлы и интерметалические соединения в осадках северо-восточной части Тихого океана // Литология и полезные ископаемые. **1979**. № 2. С. 133–139.

Штеренберг Л.Е., Александрова В.А., Габлина И.Ф. др. Состав и строение марганцевых корок Японского моря // Тихоокеанская геология. **1986.** № 1. С. 125-128.

Юткин Л.А. Электрогидравлический эффект и его применение в промышленности. Л.: Машиностроение, **1986**. 253 с.

Platinum-Bearing Fe-Mn Oceanic Crust on Basalts: Mineralogy and Model of Formation

N. S. Rudashevsky^a, V. N. Rudashevsky^a, *, O. V. Alikin^a

^a«CNT Instruments», Saint Petersburg, Russia *e-mail: vlad.rudashevsky@gmail.com

Fe-Mn oceanic crust on basalts of the guyot in the Mid-Pacific Seamount (Pacific Ocean, depth 2486 m, chemical composition (wt %): Mn 24.2, Fe 12.6, Ni 0.59, Co 0.72, Cu 0.13; (ppm) Pt 0.35, Pd 0.0052), was studied using 3D-technology of mineralogical research. In addition to dominaiting vernadite and goethite, the following minerals are identified in the hydroseparation (HS) concentrates of the crust: 1) rock forming and accessory minerals of basalts (clinopyroxene, plagioclase, potassium feldspar, biotite, ilmenite, titanomagnetite, Ti-chrome spinel, zircon, apatite); 2) sulfides that are identical to those from the basalt substrate (pyrite, chalcopyrite, bornite, chalcocite, tennantite, nickel pentlandite Ni_4S_3 , sphalerite, galena, argentite/acantite, molybdenite); 3) native metals (iron, nickel, copper, titanium, tungsten); 4) iron silicides (gupeiite $Fe_{s}Si_{3}$, xifengite $Fe_{s}Si_{3}$, and hapkeite $Fe_{s}Si_{3}$); 5) platinum group minerals - unnamed (Cu,Pt)₄Si and rustenburgite (Pt,Pd)₃(Sn,Sb). The complexes of ore minerals in basalts are identical to those of the Fe-Mn crusts. Basalt accessories are assumed to be primary phases and a source of metals for the formation of native minerals. "Microdroplets" of native iron Fe, (Fe,Ni), nickel Ni, (Ni,Cr), (Ni,Fe) and copper Cu (sizes 20-100 microns, degree of sphericity up to 100%) represent the products of their crystallization from metal melts in basalts, transported by deep fluid into Fe-Mn crusts on these rocks. The zoned microglobules of 20-70 microns sizes with iron or native nickel (core) + successive rims of wüstite-magnetite and Fe-Mn hydroxides

were identified. They were apparently formed during the movement of these solid microparticles (from bottom to the top) along intergranular spaces and other permeability channels in basalts under conditions of increasing oxygen fugacity and falling temperature at various levels of deep fluid infiltration. The crystallization of native metals in the Fe-Mn crust that are characterized by low-temperature (<10 °C) and oxidizing (f_{02} MHG magnetite-hematite-goethite) conditions of mineral formation is impossible. The goethite replacement to different extent of many grains of relict Fe-minerals (sulfides and native metals) that are "foreign" to the Fe-Mn crust have been established. Fe-Mn crusts were formed as a result of the precipitation of colloidal particles $Mn^{2+}(Ba^{2+} \varkappa Sr^{2+})$, to a lesser extent of the iron hydroxide Fe(OH)₃, as well as the concentration and transformation of micrograins of minerals of other metals, extracted by fluid from basaltic substrates. The comparison of the physico-chemical parameters of crystallization of basalts and native metals suggests another source of formation of native minerals in basalts, different from the postmagmatic basaltic fluid, i.e. deep-seated sharply reducing "hot" gas flows associated with superplumes. The mineralogical data determines a volcanogenic-fluid-oceanic model for the formation of Fe-Mn crusts on underwater oceanic elevations.

Keywords: oceanic Fe-Mn crusts, 3D-technology of mineralogical research, vernadite, goethite, minerals of basalts, iron silicides, "microdroplets" of native metals and alloys, platinum group minerals, superplume, oxygen fugacity, model of mineral formation

REFERENCES

Anand M., Taylor L.A., Nazarov M.A., Shu J., Mao H.K., Hemley R.J. Space weathering on airless planetary bodies: Clues from lunar mineral hapkeite. Proc. Nat. Acad. Sci. 2005. Vol. 101. P. 6847–6851. Andreev S.I. Metallogeny of ferromanganese formations in the Pacific Ocean. Saint Petersburg:

Nedra, **1994**. 191 p. (*in Russian*).

Arsamakov H.I., Krugliyakov V.V., Marukshin A.I. Native metals and intermetallic compounds in pelagic sediments of the Pacific Ocean. *Lithology and minerals.* **1988**. N 4. P. 122–126 (*in Russian*).

Astakhova I.N. Authigenic formations in Late Cenozoic sediments of the marginal seas of Eastern Asia. Vladivostok: Dalnauka, **2007**a. 244 p. (*in Russian*).

Astakhova I.N. Iron-manganese formations of the Sea of Japan, their chemical compositions and genesis. Moscow: Nauka, **2007**b. P. 121–130 (*in Russian*).

Astakhova I.N. Noble, rare earth, and nonferrous metals in ferromanganese crusts of the Sea of Japan. Doklady Earth Sci. 2008. Vol. 422. N 4. P. 1161–1166.

Astakhova N.V. Precious and nonferrous metals in the ferromanganese crusts of the central Sea of Okhotsk. Oceanology. 2009. Vol. 49. N 3. P. 405–417.

Astakhova N.V. Occurrence forms and distribution of precious and base metals in ferromanganese crusts from the Sea of Japan. *Marine Geology*. **2013.** Vol. 53. N 6. P. 686–701.

Astakhova N.V., Vedenskaya I.A. Chemical composition and genesis of iron-manganese formations of underwater volcanoes and seamounts in the Sea of Japan. Volcan. Seismol. 2003. N 6. P. 1–8 (*in Russian*).

Astakhova N.V., Kolesnik O.N. Accessory metals in ferromanganese crusts of the Galagana ridge (Sea of Japan). *Pacific Geology*. **2011.** Vol. 30. N 6. P. 97–109 (*in Russian*).

Astakhova N.V., Kolesnik O.N., Syedin V.T. Ore mineralization in volcanic rocks from the submarine rises of the Sea of Japan. *Geochem. Int.* **2014**. Vol. 52. N 2. P. 144–161.

Astakhova N.V., Lelikov E.P. Features of the iron-manganese ore formation of the underwater Vityaz ridge. *Geology and Geophysics*. **2013**. V. 54. N 5. P. 676–686 (*in Russian*).

Astakhova N.V., Lelikov E.P. The specifics of ferromanganese ore formation on the submarine Vityaz' Ridge (Pacific slope of the Kuril island arc). *Russian Geol. Geophys.* **2013**. Vol. 54. N 5. P 518–525 (676–686).

Astakhova N.V., Kolesnik O.N., Syedin V.T. Non-ferrous, noble and rare earth metals in ferromanganese crusts and basalts of Belyavsky Seamount (Sea of Japan). Bull. KRASEC. Earth Sci. Ser. 2010. Vol. 16. N 2. P. 152–166 (in Russian).

Bannich O.A., Budberg P.B., Alisova S.P. et al. State diagrams of binary and multicomponent ironbased systems. Moscow: Metallurgy, **1986**. 440 p. (*in Russian*).

Baturin G.N. Ocean ores. Moscow: Nauka, 1993. 301 p. (in Russian).

Bortnikov N.S., Mochalov A.G., Cherkashev G.A. Native minerals and intermetallic compounds of noble and non-ferrous metals in sediments of the Markov Basin, Mid-Atlantic Ridge. Proc. Russian Acad. Sci. 2006. Vol. 409. N 4. P. 522–527 (in Russian).

Cabri L.J., McDonald A.M., Stanley C.J., Rudashevsky N.S., Poirier G., Wilhelmij H.R., Zue W., Rudashevsky V.N. Palladosilicide, Pd₂Si, a new mineral from the Kapalagulu intrusion, western Tanzania and the Bushveld Complex, South Africa. Miner. Mag. 2015. Vol. 79. N 2. P. 295–307.

Davidov M.P., Sudarikov S.M., Kolosov O.V. Native metals and intermetallic compounds in sediments and suspensions of hydrothermally active segments of the East Pacific Rise. Lithology and minerals. 1998. N 1. P. 17–29 (in Russian).

Frost B.R. Magnetic petrology: factors that control the occurrence of magnetite in crustal rocks. In: Oxide Minerals: Petrologic and Magnetic Significance. Ed. by D.H. Lindsley. Reviews in Mineralogy. 1991. Vol. 25. P. 129-219.

Glavatskich S.F., Trubkin N.V. First findings of native tungsten and silver in the exhalation products of the large fissure eruption of Tolbachik volcano (Kamchatka). Doklady Earth Sci. 2000. Vol. 373. N 4. P. 523-526 (in Russian).

Gramenitsky E.N., Kotelnikov A.R., Batanova A.M., Shekina T.I., Plechov P.Yu. Experimental and technical petrology. Moscow: Nauchny Mir, **2000.** 416 p. (*in Russian*). Halbach P., Scherhag C., Hebisch V., Marchig V. Geochemical and mineralogical control of different

genetic types of deep-sea nodules from the Pacific Ocean. *Miner. Deposita*. **1981.** Vol. 16. P. 59–84.

Karpov G.A., Anikin L.P., Nikolayeva A.G. Native metals and intermetallic compounds in the ashes of active volcanoes in Kamchatka and Iceland. In: Proc. Conf. dedicated to Volcanologist Day "Volcanism and related processes" IVS FEB RAS. Petropavlovsk-Kamchatsky, 2012 (in Russian).

Kolesnik O.N., Astakhova N.V. Grains of nonferrous and noble metals in iron-manganese formations and igneous rocks of submarine elevations of the Sea of Japan. Marine Geol. 2018. Vol. 58. N 1. P. 71-78 (in Russian).

Konopleva E.V., Baturin G.N., Goleva R.V., Dubinchuk V.T., Melnikov M.E., Oshogina E.G., Yubko V.M. Forms of gold and platinum in ferromanganese crusts of the Magellan Mountains (Pacific Ocean). Doklady Earth Sci. 2004. Vol. 397. N 2. P. 253-257 (in Russian).

Lukin A.E. Native-metallic micro- and nanoinclusions in the formations of oil and gas bearing basins-tracers of superdeep fluids. Geophysical Journal. 2009. Vol. 31. N 2. P. 61-92 (in Russian).

Mizell K., Hein J.R., Au M., Gartman A. Estimates of metals contained in abyssal manganese nodules and ferromanganese crusts in the global ocean based on regional variations and genetic types of nodules Ed. by Sharma R. In: Perspectives on Deep-Sea Mining: Sustainability, Technology, Environmental Policy and Management. Springer International Publishing, Cham, 2022. P. 53-80.

Novikov V.G. Ferromanganese sediments in the ocean: from nanoparticles to macro-objects. Priroda. 2019. N 11. P. 39–49 (in Russian).

Oberthur T., Goldmann S. The Mooihoek platinum pipe, Eastern Bushveld Complex, South Africa – geochemistry and mineralization. Canad. J. Mine. 2023. Vol. 61. P. 507–535.

Oberthur T., Melcher F., Goldmann S., Frohlich F. High grade ores of the Onverwacht platinum pipe, Eastern Bushveld, South Africa. Canad. Miner. 2021. Vol. 59. P. 1397-1435.

Phase diagrams of binary metal systems. Ed. by N.P. Lyakishev. Moscow: Mechanical Engineering, 1996-2000, 2001. Vol. 3. Book 1. 972 p. (in Russian).

Richagov S.N., Glavatskih S.F., Sandimirova E.I., Belousov V.I. Ore minerals in the structure of hydrothermal-magmatic systems: composition, distribution, conditions of formation. Geothermal and mineral resources of areas of modern volcanism. In: Proc. Int. Kuril-Kamchatka field seminar. Petropavlovsk-Kamchatsky, 2005. P. 363–379 (in Russian).

Rudashevsky N.S., Kretser Yu.L., Anikeeva L.I., Andreev S.I., Torokhov M.P., Kazakhova V.E. Platinum minerals in ferromanganese oceanic crusts. Doklady Earth Sci. 2001. Vol. 378. N 2. P. 246-250 (in Russian).

Rudashevsky N.S., Loupal S.D., Rudashevsky V.N. Hydraulic classifier. Patent N 216530. Russian Federation. Moscow, 2001.

Rudashevsky N.S., Rudashevsky V.N. Hydraulic classifier. Patent N 2281808. Russian Federation. Moscow. 2006.

Rudashevsky N.S., Rudashevsky V.N. Hydraulic classifier. Patent N 69418. Russian Federation. Moscow, 2007.

Rudashevsky N.S., Rudashevsky V.N. 3D-Mineralogical technology for studying of ores and technological products of primary deposits of precious metals. In: Proc. Anniversary Congress of the Russian

Mineralogical Society "200 years of the RMS". Saint Petersburg, 2017. Vol. 2. P. 146–148 (in Russian). Rudashevsky N.S., Rudashevsky V.N., Lupal S.D. "Method for separating granular materials and device for carrying out said method". Patent Cooperation Treaty PCT/RU01/00123, Moscow, 20 April 2001, 10 May 2001. (Russian and English text).

Rudashevsky N.S., Garuti G., Andersen J.C.O., Kretser Y.L., Rudashevsky V.N., Zaccarini F. Separation of accessory minerals from rocks and ores by hydroseparation (HS) technology: method and application to CHR-2 chromitite, Niquelandia, Brazil. Trans. Inst. Min. Metall. Section B, Appl. Earth. Sci. 2002. Vol. 111. P. B87–B94.

Ryabchikov I.D., Kogarko L.N. Physicochemical parameters of the deep mantle plumes. Russian Geol. Geophys. 2016. Vol. 57. N 5. P. 874–888 (in Russian).

Savelyev D.P., Filosofova T.M. Mineralogical features of Cretaceous alkaline basalts of the Kamchatsky Mys Peninsula (Eastern Kamchatka). Bull. KRASEC. Earth Sci. Ser. 2005. N 5. P. 152–166 (in Russian).

Savelyev D.P., Khanchuk A.I., Savelyeva O.L., Moskaleva S.V., Mikhailik P.E. First find of platinum in cosmogenic spherules of ferromanganese crusts (Fedorov Guyot, Magellan Seamounts, Pacific Ocean). Doklady Earth Sci. 2020. Vol. 491. N 2. P. 199–203.

Saltikovsky A.Ya., Titayeva N.A., Genshaft Yu.S. Isotopy, geochemistry of Icelandic basalts and mantle plume. Volcanol. Seismol. 1998. N 3. P. 25–38 (in Russian).

Shevko V.M., Serzhanov G.M., Badikova A.D., Uteyeva R.A. Thermal behavior of iron silicides. Int. J. Applied Fundamental Res. 2014. Part. 3. N 10. P. 41–45 (in Russian).

Torokhov M.P., Melnikov M.E. Accessory minerals in hydrogenous ferromanganese crusts of the Pacific Ocean: Placer accumulation mechanism. *Doklady Earth Sci.* **2005.** Vol. 405. N 9. P. 1288–1290. *Hansen M., Anderko K.* Constitution of binary alloys. McGraw-Hill, New York, **1958**. 989 p.

Shunk F.A. Constitution of Binary Alloys: Second Supplement (McGraw-Hill Series in Materials Science and Engineering). McGraw-Hill Companies, **1969**.

Shterenberg L.E., Vasilyeva G.L. Native metals and intermetallic compounds in sediments of the northeastern Pacific Ocean. Lithology and minerals. **1979**. N 2. P. 133–139 (in Russian).

Shterenberg L.E., Aleksandrova V.A., Gablina I.F. et al. Composition and structure of manganese crusts of the Sea of Japan. Pacific Geology. **1986.** N 1. P. 125–128 (*in Russian*).

Usui A., Nishimura A. Submersible observations of hydrothermal manganese deposits on the Kaikata Seamount, Isu-Ogasawara (Bonin) Arc. *Marine Geol.* **1992**. Vol. 106. P. 203–216.

Yutkin L.A. Electrohydraulic effect and its application in industry. Leningrad: Mechanical Engineering, **1986.** 253 p. (*in Russian*).

Yu Zuxiang. Two new minerals gupeiite and xifengite in cosmic dusts from Yanshan. Acta Petrogica Mineralogica et Analitica. 1984. N 3. P. 231–238.