

**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт океанологии им. П.П. Ширшова  
Российской академии наук**

*На правах рукописи*

**БЕРЕЖНАЯ**

Евгения Дмитриевна

**Геохимия элементов группы платины в  
железомарганцевых рудах океана**

Специальность: 1.6.17 – «Океанология»

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата геолого-минералогических наук

Москва – 2022

Работа выполнена в лаборатории геохимии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института океанологии им. П.П. Ширшова Российской академии наук.

*Научный руководитель:*

доктор химических наук, главный научный сотрудник, заведующий лабораторией геохимии ФГБУН Института океанологии им. П.П. Ширшова РАН

**Дубинин Александр Владимирович**

*Официальные оппоненты:*

доктор химических наук, главный научный сотрудник, заведующий лабораторией геохимии и аналитической химии благородных металлов ФГБУН Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН

**Кубракова Ирина Витальевна**

кандидат геолого-минералогических наук, научный сотрудник отдела геологии и минеральных ресурсов Мирового океана ФГБУ Всероссийский научно-исследовательский институт геологии и минеральных ресурсов Мирового океана имени академика И.С. Грамберга

**Константинова Наталья Павловна**

*Ведущая организация:*

Геологический факультет Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

Защита состоится

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИО РАН по адресу: 117997, г. Москва, Нахимовский проспект, д.36

Автореферат диссертации разослан « » \_\_\_\_\_ 2022 года.

Ученый секретарь

Диссертационного совета

кандидат геолого-минералогических наук

Н.В. Политова

## **Актуальность работы**

Элементы платиновой группы на сегодняшний день остаются наименее изученными в океане. Это объясняется экстремально низкими концентрациями в морской воде и аналитическими сложностями при их определении, для которого требуются предварительное концентрирование, изотопное разбавление и особо чистые условия проведения судовых и лабораторных работ (Fischer et al., 2018). Самые высокие концентрации в морской воде наблюдаются у платины (1.6 пмоль/кг), самые низкие – у иридия (0.5 фмоль/кг) (Anbar et al., 1997; Fischer et al., 2018; Li et al., 2006; Sanchez et al., 2017). Если в магматическом процессе платиноиды проявляют схожее поведение, то в гипергенном процессе, в том числе в океане, они значительно фракционируют. Поведение платиноидов в морской воде контролируется их степенью окисления и комплексообразованием (Cobelo-García et al., 2013; Hanley, 2005; Кубракова и др., 2017).

Значительные количества редких элементов в океане накапливаются в составе железомарганцевых корок и конкреций в результате процессов сорбции и соосаждения на оксигидроксидах железа и марганца. Химический состав корок и конкреций отражает источники поступления вещества (Halbach et al., 2017; Дубинин и др., 2018). Состав и содержания платиноидов в железомарганцевых образованиях могут дать информацию о процессах и механизмах их накопления, косвенно определить их поведение в морской воде.

В последние годы растет интерес к железомарганцевым коркам и конкрециям ввиду их заметного ресурсного потенциала. Все больше работ стало включать информацию о распределении платины в этих железомарганцевых рудах. Данных о содержаниях остальных платиноидов значительно меньше (Guan et al., 2017; Koschinsky et al., 2020 и др.). Это связано со сложностями пробоподготовки, которая требует предварительного концентрирования.

**Целью настоящей работы явилось** изучение содержаний и составов элементов группы платины (ЭПГ - Ru, Pd, Ir, Pt) в океанских железомарганцевых корках и конкрециях для определения механизма их накопления и источников вещества.

Для достижения этой цели в процессе исследования решались следующие **задачи**:

- разработать метод определения ЭПГ в железомарганцевых рудах океана;

- определить содержания ЭПГ в железомарганцевых конкрециях и корках из различных геохимических обстановок Атлантического океана и оценить влияние гидрогенного и диагенетического источников вещества на накопление платиноидов;

- изучить послойное распределение ЭПГ в железомарганцевых корках Атлантического и Тихого океанов и выявить причины их аномального избирательного обогащения платиной.

#### **Научная новизна**

- разработана методика ионообменного концентрирования ЭПГ для последующего определения их методом ИСП-МС в образцах железомарганцевых образований (корках, конкрециях, микроконкрециях);

- впервые определены содержания ЭПГ (Ru, Pd, Ir, Pt) в отдельных слоях железомарганцевых конкреций, рассмотрено поведение этих элементов в процессе роста конкреций;

- показано, что обогащение платиной нижнего горизонта железомарганцевых корок может быть связано с гальмиролизом вулканических пород дна океана.

#### **Практическая значимость**

Разработанная методика определения ЭПГ в океанских железомарганцевых отложениях позволяет определять содержания Ru, Pd, Ir,

Pt без использования изотопного разбавления с хорошей воспроизводимостью при низком пределе обнаружения (0.1 нг/г).

Полученные данные по содержаниям платиноидов могут быть использованы для решения широкого спектра задач:

- для оценки ресурсного потенциала железомарганцевых руд. Платиноиды являются стратегическими металлами и при соответствующем развитии технологий могут извлекаться попутно из железомарганцевых руд

- для изучения поведения платиноидов в океане. Железомарганцевые корки и конкреции накапливают металлы из морской воды и отражают источники поступления вещества.

### **Защищаемые положения**

1. Разработана методика определения элементов группы платины (Ru, Pd, Ir, Pt) и золота в океанских железомарганцевых образованиях, которая включает кислотное разложение, концентрирование на анионите и масс-спектрометрический анализ. Полученный предел обнаружения составляет для Pd, Ir, Pt 0.1 нг/г, для Ru – 0.5 нг/г.

2. Рутений, платина и иридий накапливаются в процессах гидрогенного поступления вещества. Формирование конкреций в условиях субокислительного и окислительного диагенеза не приводит к накоплению ЭПГ ввиду высоких скоростей роста конкреций и ограниченной подвижности платины в диагенезе. В гидрогенных железомарганцевых корках и конкрециях рутений, платина и иридий связаны с накоплением редокс-чувствительных элементов, что косвенно подтверждает их аккумуляцию за счет сорбции и последующего окисления.

3. С помощью кислотных вытяжек показано, что независимо от источника поступления вещества (гидрогенного, гидротермального, гальмиролитического) накопление платины в корки происходит в окисленном виде (Pt(II), Pt(IV)).

4. Повышенные содержания платины в нижнем горизонте всех исследуемых корок связаны с поставкой вещества из дополнительного источника гидрогенным путем. Таким источником могут быть подстилающие вулканические породы основного и ультраосновного состава, которые подвергаются интенсивному гальмиролизу на начальном этапе формирования железомарганцевых корок.

#### **Личный вклад автора**

Автором выполнены анализ литературных данных по теме диссертации, планирование и выполнение экспериментальной части, а именно:

- Разработка условий химической подготовки проб и параметров сорбционного концентрирования.
- Апробация разработанной методики на образцах стандартного состава, исследование метрологических характеристик методики.
- Определения платиноидов в образцах железомарганцевых корок и конкреций.
- Интерпретация и обобщение полученных результатов

#### **Достоверность полученных результатов**

Методика была отработана на международных образцах стандартного состава и опубликована в рецензируемых журналах (Бережная, Дубинин, 2017, Berezhnaya, Dubinin, 2017). Результаты определения контролировались методом стандартной добавки. Полученные данные по содержаниям ЭПГ в корках и конкрециях хорошо согласуются с опубликованными ранее значениями (Koschinsky et al., 2020).

#### **Апробация работы**

Результаты работы изложены на конференции Goldschmidt 2017, Париж, на Международной научно-практической конференции «Морские исследования и образование 2017», XXI Международной научной конференции (Школы) по морской геологии (Москва, 2015), XXII Международной научной конференции (Школы) по морской геологии

(Москва, 2017), VIII конференции молодых учёных «Океанологические исследования» (Владивосток, 2018), XXIII Международной научной конференции (Школы) по морской геологии (Москва, 2019).

### **Публикации**

По материалам диссертации опубликовано 7 статей, из них 7 статей входят в перечень рецензируемых научных изданий, рекомендованных ВАК (WoS, Scopus), и 6 тезисов докладов.

### **Структура и объем работы**

Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, заключения и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 115 страницах, включая 29 таблиц, 41 рисунок. Список литературы включает 130 источников, в том числе 109 зарубежных работ.

### **Благодарности**

Автор выражает искреннюю признательность и благодарность научному руководителю д.х.н. Дубинину А.В. за постановку задачи, ценные указания и постоянное внимание к работе. Автор благодарит Римскую-Корсакову М.Н. за рекомендации в аналитической работе, Золотину Е.Н. за помощь в проведении анализа. Автор глубоко признателен сотрудникам лаборатории геохимии Демидовой Т.П., Успенской Т.Ю., Семиловой Л.С., Леонову А.В. за всестороннюю поддержку, а также своей семье за поддержку и терпение.

## **СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во введении обоснована актуальность проблемы, сформулированы цели и задачи исследований, отражена научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

### **Глава 1. Литературный обзор**

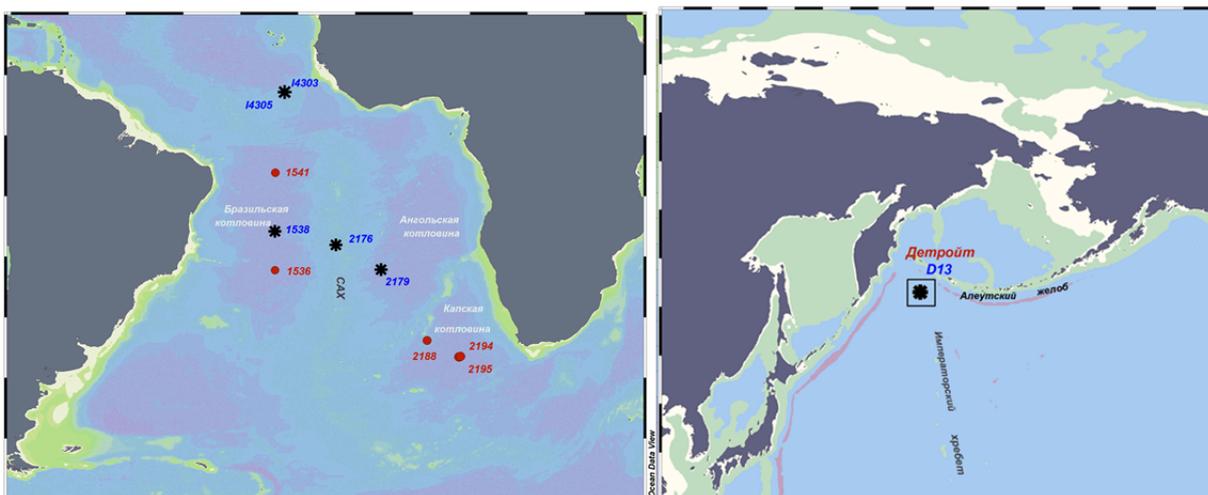
В главе 1 рассмотрены химические свойства ЭПГ, распространенность и формы нахождения в природных растворах. Приведены имеющиеся на сегодняшний день данные по распределению в водной толще платины, иридия, родия, осмия и палладия. Описаны источники элементов группы

платины в океане, имеющиеся оценки бюджета платины в океане. Представлены данные по содержаниям ЭПГ в донных отложениях: осадках, гидротермальных сульфидах, железомарганцевых корках и конкрециях.

Отдельно рассмотрены методы концентрирования и определения ЭПГ в геологических объектах. Обсуждаются достоинства и недостатки методов определения ЭПГ и сравниваются различные методы концентрирования.

## Глава 2. Материалы и методы исследования

Материалом для диссертации послужили образцы железомарганцевых корок и конкреций Атлантического и Тихого океанов, которые были отобраны в 18 м рейсе НИС «Академик Сергей Вавилов» (2004 г.) в Бразильской котловине, в 29 м рейсе НИС «Академик Иоффе» в 2009 г, в Ангольской и Капской котловинах, в 43м рейсе НИС «Академик Иоффе» в 2013 г на поднятии Сьерра-Леоне (рис.1). Железомарганцевая корка D13 (гайот Детройт, Тихий океан) была драгирована в рейсе 91-AV-19/4 (1991 г.) НИС «Академик Александр Виноградов».



**Рис.1** Расположение станций отбора образцов железомарганцевых корок и конкреций. Синим выделены станции отбора корок, красным – конкреций. На станции 2188 были отобраны железомарганцевые конкреции и корка.

При разработке методики определения ЭПГ использовались международные стандартные образцы железомарганцевых конкреций NOD-A-1 и NOD-P-1 (Геологическая служба США; Flanagan, Gottfried, 1980).

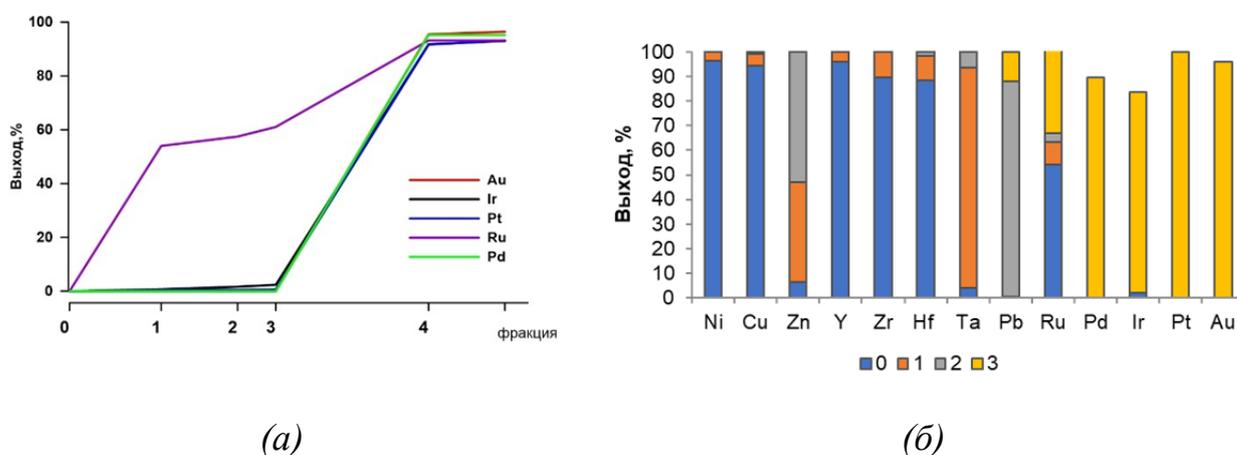
Содержания элементов группы платины и золото анализировали методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП МС) после анионообменного концентрирования (Berezhnaya, Dubinin, 2017) на квадрупольном масс-спектрометре Agilent 7500. Анализ платиноидов и золота выполняли методом стандартной добавки и контролировали внешней калибровкой по стандартным растворам. Анализ редкоземельных и редких элементов проводили методом ИСП МС. Железо, Mn, Ti и Al были проанализированы методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) на приборе SpectrAA 220 фирмы Varian. Минеральный состав железомарганцевых конкреций и корок был определен методом рентгеновской дифракции.

### **Глава 3. Методика определения ЭПГ и золота в железомарганцевых рудах океана**

На первом этапе исследования была подобрана оптимальная схема сорбционного концентрирования ЭПГ. В качестве метода концентрирования элементов платиновой группы и золота была выбрана анионообменная хроматография, которая имеет ряд преимуществ по сравнению с методами коллектирования или соосаждения, основные из которых - низкие величины контрольного опыта и возможность удаления интерферирующих элементов. В солянокислых растворах платиновые металлы присутствуют в виде хлорокомплексов, которые удерживаются на анионите. Так, в 0.5M HCl доминирующими формами платины являются комплексы  $PtCl_4^{2-}$  и  $PtCl_6^{2-}$ , которые эффективно поглощаются анионитом ( $K_d > 10^3$ ) (Bernardis et al., 2005). Палладий преимущественно находится в виде комплексов  $PdCl_4^{2-}$ . Иридий сорбируется анионитом в степени окисления Ir(IV), которая устойчива только в присутствии сильного окислителя. Родий в растворах соляной кислоты существует в виде семи различных аква-хлорокомплексов, состава от  $Rh(H_2O)_6^+$  до  $RhCl_6^{3-}$  (Benguerel et al., 1996). В разбавленных растворах соляной кислоты рутений находится в виде различных по составу

оксо- и хлорокомплексов  $[(Ru(OH)_2(OH)_2Cl_6]^{2-}$ ,  $[(Ru(OH)_2Cl_6]^-$  и других) и катионных комплексов, многие из которых не поглощаются анионитом. Золото находится в виде  $[AuCl_4]^-$  и также сорбируется на анионите, поэтому в данной методике анализируется совместно с ЭПГ.

В процессе разработки методики были опробованы различные окислители ( $Br_2$ ,  $Cl_2$ ,  $H_2O_2$ ) и концентрации соляной кислоты (0.4, 0.5, 1, 3 моль/л) в загрузочных растворах. Было показано, что лучшие условия для поглощения ЭПГ анионитом наблюдаются в среде 0.4 М HCl насыщенной хлором. Интегральные кривые элюирования представлены на рисунке 2.

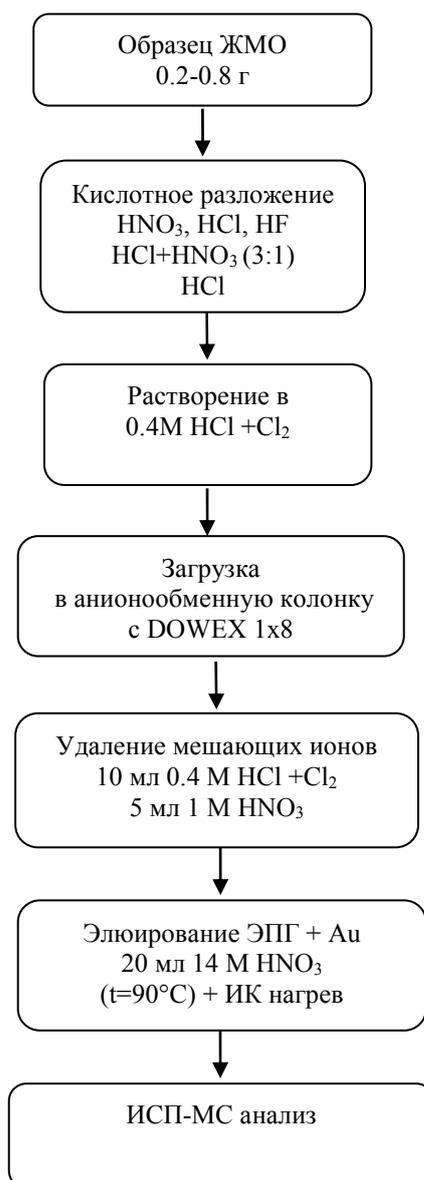


**Рис.2** Интегральные кривые элюирования ЭПГ из модельного раствора (а) и выход (%) ЭПГ, Au и interfering элементов при хроматографическом разделении образца NOD-A-1 во фракциях (б): 0 – загрузка в 12 мл 0.4М HCl+Cl<sub>2</sub>, 1 – 10 мл 0.4М HCl+Cl<sub>2</sub>, 2– 5 мл 1М HNO<sub>3</sub> + Cl<sub>2</sub>, 3- 20 мл 14М HNO<sub>3</sub>, 4 (только рис.2а) – дополнительные 10 мл 14М HNO<sub>3</sub>

При определении платиноидов и золота методом ИСП-МС интерференции вызывают Hf, Zr, Y, Cu, Ni, Pb, Ta, содержания которых в ЖМК довольно высокие (до 1%). Экспериментально было определено, что для удаления Hf, Zr, Cu, Ni необходимо промыть анионит после загрузки 10 мл 0.4М HCl+Cl<sub>2</sub>. Для удаления Zn и Pb использовалась 1М HNO<sub>3</sub>+Cl<sub>2</sub>. При подборе параметров десорбции были опробованы: концентрированная соляная кислота, азотная кислота, смесь хлорной и соляной кислот. Дополнительно была исследована возможность элюирования золота смесью ацетона и соляной кислоты. Было определено, что наиболее высокий выход

ЭПГ и золота наблюдается при элюировании их горячей 14 М  $\text{HNO}_3$  ( $T=90^\circ\text{C}$ ) с использованием инфракрасного нагрева. Рутений сорбируется из хлоридных растворов частично. Для учета неполноты его выхода и улучшения точности анализа применялся метод стандартных добавок (Berezhnaya, Dubinin, 2017, Бережная, Дубинин, 2017).

В качестве метода разложения образцов железомарганцевых конкреций и корок было выбрано кислотное растворение (рис.3).



**Рис.3** Схема определения ЭПГ в железомарганцевых рудах океана

Матрица железомарганцевых корок и конкреций разрушается при воздействии минеральных кислот. ЭПГ, которые могут присутствовать в них

в виде самородных металлов и интерметаллидов, растворяются в смеси соляной и азотной кислот («царской водке»). Основными преимуществами кислотного растворения являются низкие величины контрольного опыта (таблица 1), отсутствие введения дополнительных катионов в пробу, после растворения ЭПГ остаются в форме хлоридов, удобной для сорбционного концентрирования.

Предел обнаружения был рассчитан как 3 стандартных отклонения от величины контрольного опыта в пересчете на сухое вещество, предел определения – 10 стандартных отклонений от величины контрольного опыта.

**Таблица 1.** Величины контрольного опыта (n = 28) и пределы обнаружения и определения в сухом веществе

	Ru	Pd	Ir	Pt	Au
Контрольный опыт, нг	0.04	0.012	0.005	0.008	0.015
Предел обнаружения, нг/г	0.5	0.1	0.1	0.1	0.1
Предел определения, нг/г	1.6	0.3	0.2	0.3	0.4

Методика была отработана на международных образцах стандартного состава NOD-A-1 и NOD-P-1 (Fe-Mn конкреции). Воспроизводимость результатов определения ЭПГ оценивалась по относительному стандартному отклонению (RSD %). Она напрямую зависела от содержания элементов: высокая воспроизводимость наблюдалась при определении Pt (до 5 и 7% для NOD-A и NOD-P соответственно), низкая – для Ir (до 21 и 22% соответственно), для Ru и Pd она составила 9-16% (Berezhnaya, Dubinin, 2017).

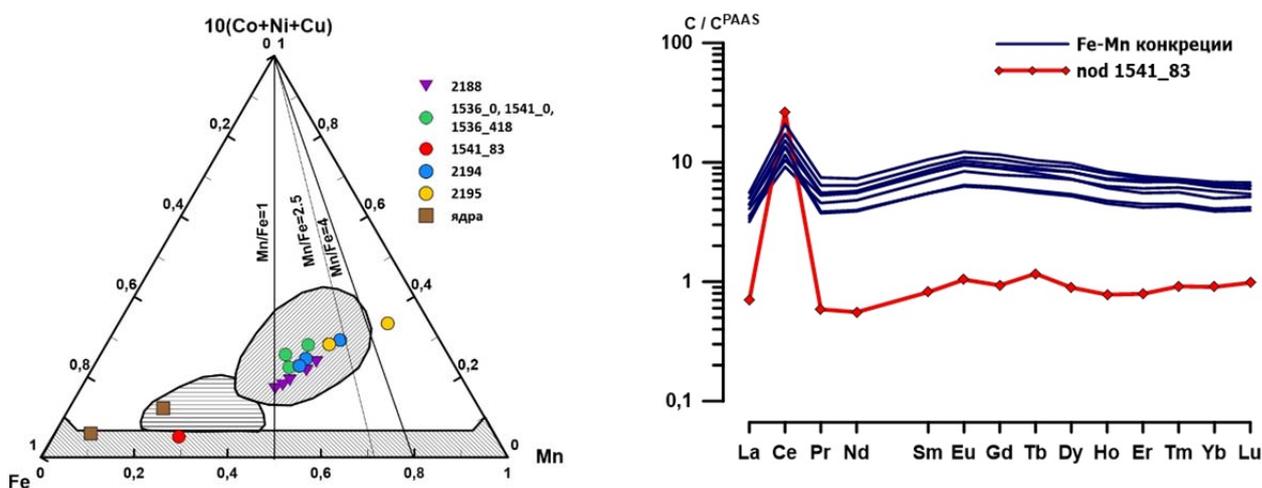
Для изучения форм платиноидов (сорбированной и интерметаллидов) в железомарганцевых корках применялся метод вытяжек. Условия вытяжки были подобраны таким образом, чтобы 1) растворять оксигидроксидную фазу железомарганцевых образований и не затрагивать алюмосиликатную, 2) не растворять ЭПГ в форме металлов. Такие условия достигались при выщелачивании в течение 4 часов 4 М HCl и соотношении жидкость/твердое

200/1. Было показано экспериментально, что металлическая платина не растворяется в 4М HCl.

#### Глава 4. Геохимия ЭПГ в железомарганцевых конкрециях

В главе обсуждается распределение платиноидов в конкрециях из южной части Атлантического океана (Бразильская и Капская котловины). Исследуемые образцы представлены поверхностными (1536\_0, 1541\_0, 2188-Th2, 2188-Th3, 2188-Th4, 2188-R2) и захороненными Fe-Mn конкрециями (1536\_418, 1541\_83). В двух крупных конкрециях из Капской котловины исследовано послойное распределение ЭПГ (образцы 2194 и 2195).

Минеральный состав поверхностных конкреций представлен ферриферитом, бузеритом-1, ферроксигитом. Mn/Fe в них варьирует от 1.0 до 1.6. Конкреции относятся к седиментационному (водородному) типу по соотношению Fe-Mn-10(Co+Ni+Cu) и составу РЗЭ (рис.4).



**Рис.4** Состав железомарганцевых конкреций в координатах Fe–Mn–10 × (Co + Ni + Cu) (Bonatti, 1972; Волков и Дубинин, 1987). I – поле глубоководных пелагических конкреций и водородных корок; II – поле гидротермальных Fe-Mn отложений; III – поле гидротермальных металлоносных осадков (Berezhnaya et al., 2018) и составы редкоземельных элементов исследуемых железомарганцевых корок, нормализованные на сланец PAAS (McLennan, 1989).

В конкрециях Бразильской котловины концентрации Pt варьируют от 110 до 247 нг/г, Ru от 9 до 16 нг/г, Ir от 1.2 до 3.4 нг/г, Pd от 1.1 до 2.8 нг/г. Содержания ЭПГ в конкрециях Капской котловины ниже: Pt от 78 до 105

нг/г, Ru от 10 до 26 нг/г, Ir от 1.4 до 3.2 нг/г, Pd от 2 до 7.7 нг/г. Наиболее высокие содержания платины и иридия наблюдаются в захороненной конкреции 1541\_83. В результате корреляционного анализа состава конкреций (кроме конкреции Nod\_1541\_83) значимые связи определены для пар Pt-Co ( $R=0.99$ ), Ir-Co ( $R=0.74$ ), Ru-Tl ( $R=0.79$ ), Ru-Ce ( $R=0.74$ ). Корреляция платины с кобальтом и церием указывает на сходный механизм накопления. Кобальт, таллий, церий накапливаются в гидрогенных железомарганцевых образованиях в большей степени, чем другие редкие и редкоземельные элементы. Они сорбируются на отрицательно-заряженной поверхности  $MnO_2$ , и затем окисляются на поверхности оксигидроксидов железа и марганца  $Co(II) \rightarrow Co(III)$ ,  $Ce(III) \rightarrow Ce(IV)$ ,  $Tl(I) \rightarrow Tl(III)$ . В окисленном состоянии они не десорбируются. Платина проявляет переменную валентность в океане ( $Pt(II) \rightarrow Pt(IV)$ ) и накапливается на  $\delta$ - $MnO_2$  за счет сорбции и последующего окисления, что было подтверждено экспериментально (Maeno et al., 2016, Koschinsky et al., 2020). В соответствии с диаграммами стабильности иридий и рутений могут находиться в двух степенях окисления III и IV (Koide et al., 1986). Вероятным механизмом обогащения может быть окислительная сорбция на взвешенных оксигидроксидах железа и марганца  $Ir(III) \rightarrow Ir(IV)$  и  $Ru(III) \rightarrow Ru(IV)$ .

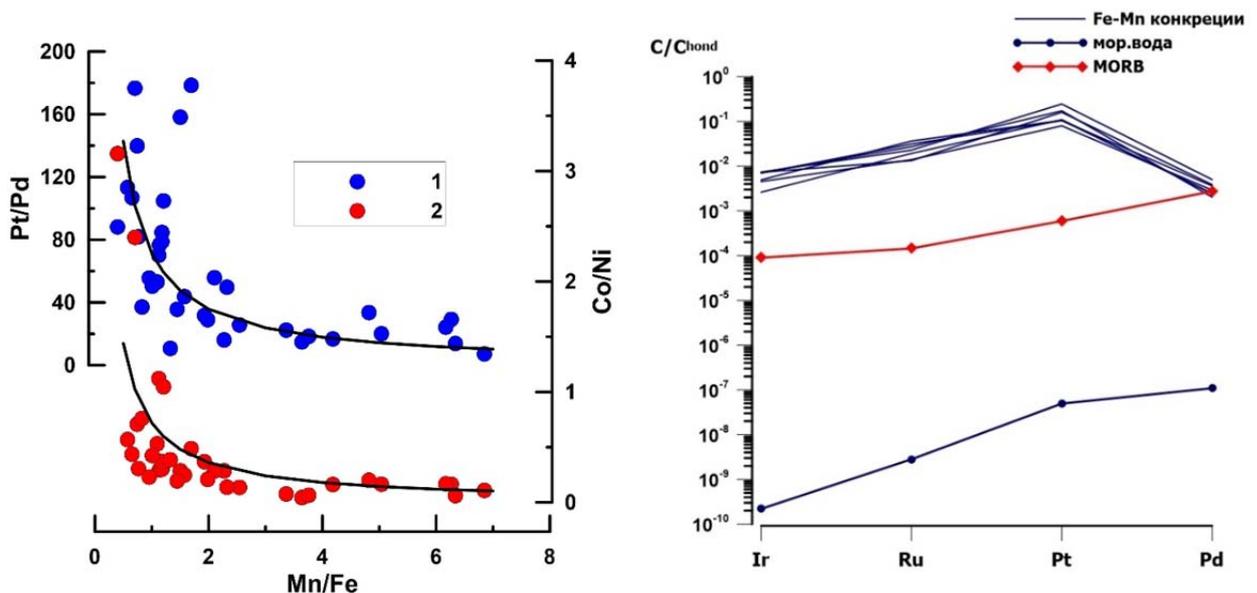
По своему составу захороненная конкреция 1541\_83 не соответствует ни одному из генетических типов железомарганцевых конкреций (рис.4). Она характеризуется низким содержанием Mn, Ni и Co, большой положительной аномалией Ce. После перекрытия осадками в ней произошло диагенетическое восстановление Mn и связанных с ним элементов (Дубинин и др., 2017). Содержание платины в конкреции 1541\_83 значительно выше, чем в захороненной конкреции 1536\_418 и изученных поверхностных конкрециях. Было показано, что накопление платины в конкреции происходило во время ее роста на поверхности осадка (Berezhnaya et al., 2018). Повышенные содержания Pt вызваны её пассивным обогащением в результате

диагенетического восстановления марганца. На основании этого можно сделать вывод, что Pt немобильна в условиях раннего диагенеза (Berezhnaya et al., 2018).

Послойный отбор был выполнен в двух конкрециях из Капской котловины (2194 и 2195). Формирование поверхностного слоя конкреции 2194 происходило в различных окислительно-восстановительных условиях. Нижняя часть конкреции (2194 низ 0-3 мм) была погружена в осадок и росла за счет аккреции диспергированных в осадке оксигидроксидов Mn и Fe., Верхняя часть (2194 верх 0-3 мм) была обращена в придонную воду и формировалась за счет гидрогенной поставки вещества. В конкреции 2195 выделены слои с преобладанием диагенетического (0-2.5 мм) и гидрогенного (2.5-11 мм) материала. Наиболее высокие содержания платины и иридия наблюдаются в слоях, формирующихся за счет гидрогенного поступления вещества (до 113 нг/г Pt, 3.0 нг/г Ir). В процессах окислительной аккреции Fe-Mn оксигидроксидов в осадке платиноиды концентрируются в меньшей степени (83 нг/г Pt, 2.8 нг/г Ir). Самые низкие содержания платины и иридия наблюдаются в рудных слоях, сформированных в условиях субокислительного диагенеза (26 нг/г Pt, 0.5 нг/г Ir). В распределении палладия в железомарганцевых конкрециях отсутствует закономерность. Повышенные содержания его наблюдаются в глинистом ядре; в гидрогенных и диагенетических слоях конкреций палладий не концентрируется.

Избирательное накопление платины на оксигидроксидах можно рассмотреть относительно палладия (Pt/Pd). Величина Mn/Fe отражает величину диагенетического накопления вещества в составе конкреций. На рисунке 5 показана зависимость Pt/Pd относительно Mn/Fe в железомарганцевых конкрециях, построенная по литературным и собственным данным (Berezhnaya et al., 2018; Berezhnaya, Dubinin, 2017; Berkovits et al., 1991; Cabral et al., 2009; Guan et al., 2017; Plessen and Erzinger, 1998; Xiaolin et al., 1996; Дубинин, Бережная, 2021). Наиболее высокое

накопление платины относительно палладия наблюдается в гидrogenных (седиментационных) конкрециях с  $Mn/Fe \approx 1$ . При увеличении доли диагенетического материала растет величина  $Mn/Fe$  и уменьшается  $Pt/Pd$ , что связано с увеличением скорости роста конкреций. Подобная зависимость наблюдается между  $Co/Ni$  и  $Mn/Fe$  (Дубинин и Бережная, 2021). Кобальт преимущественно накапливается относительно никеля в результате сорбции и последующего окисления на  $MnO_2$ , никель входит в структуры минералов марганца в диагенезе.



**Рис. 5** Зависимость величины  $Pt/Pd$  (1) и  $Co/Ni$  (2) от  $Mn/Fe$  в конкрециях (Дубинин и Бережная, 2021) и состав ЭПГ конкреций, морской воды (Ravizza, 2008) и MORB (Bézos et al., 2005), нормализованные на хондрит (McDonough и Sun, 1995)

Фракционирование состава платиноидов на железомарганцевых оксигидроксидах можно рассмотреть при нормализации состава ЭПГ на хондрит (рис. 5). Состав ЭПГ в железомарганцевых конкрециях лишь частично наследует черты состава морской воды. Это объясняется различным поведением ЭПГ в океане и, как следствие, разной степенью концентрирования на железомарганцевых оксигидроксидах. Так, палладий мобилен в морской воде, время его пребывания в океане больше (10-100 тыс. лет, Lee, 1983), чем у платины (10-22 тыс лет, Soyol-Erdene et al., 2012) и иридия (2-20 тыс лет, Anbar 1996). В железомарганцевых отложениях Pd не

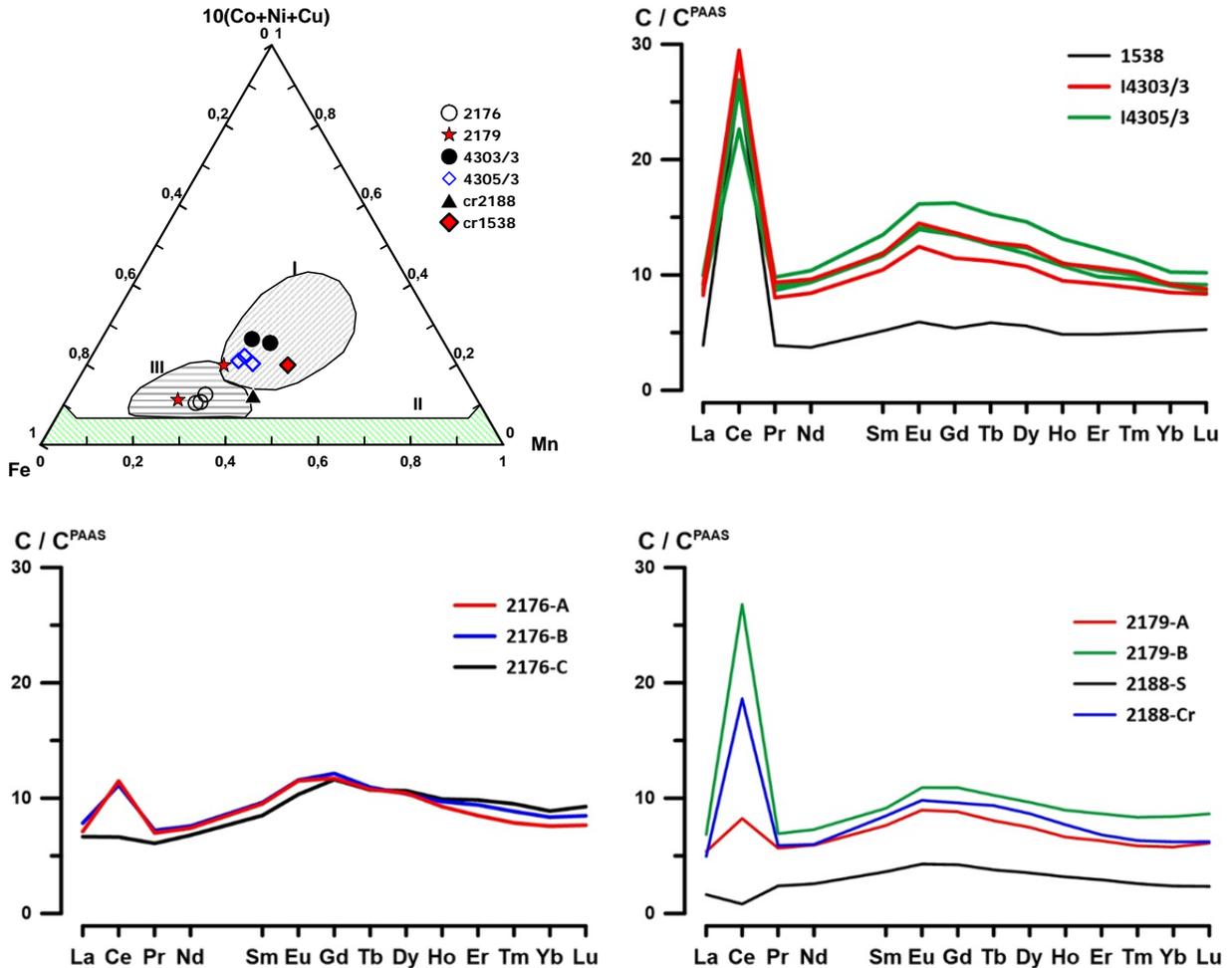
накапливается. Ru, Ir и Pt обогащают конкреции, накапливаясь в их водородной компоненте.

## **Глава 5. Геохимия элементов группы платины в железомарганцевых корках**

В разделе 5.1. рассматривается послойное распределение платиноидов (Pt, Pd, Ru, Ir) в железомарганцевых корках из разных тектонических обстановок Атлантического океана: Срединно-Атлантический хребет (2176), трансформный разлом в Ангольской котловине (2179), Китовый хребет (2188), подводные горы Батиметристов на поднятии Сьерра-Леоне (I4303 и I4305), центральная часть Бразильской котловины (1538). Было оценено влияние различных источников вещества (водородный, гидротермальный, гальмиролитический) на накопление платиноидов. Для определения форм ЭПГ и их связи с элементами макросостава были использованы солянокислые вытяжки.

Минеральный состав исследуемых корок представлен в основном железистым вернадитом, присутствуют гетит и ферроксигит, а также кальцит в качестве примеси. Железомарганцевые корки поднятия Батиметристов характеризуются  $Mn/Fe=0.7-1.0$ , содержания кобальта в них достигают 1%, по соотношению  $Mn-Fe-10(Co+Ni+Cu)$  и составу РЗЭ относятся к водородным коркам, как и корка 1538 из Бразильской котловины (рис. 6). Слои корок 2176 и 2179 находятся в поле гидротермально-осадочных отложений на тройной диаграмме  $Mn-Fe-10(Co-Ni-Cu)$  (Волков и Дубинин, 1987, Vonatti, 1972). Ранее было показано, что начало роста корки 2176 связано с поступлением гидротермально-осадочного вещества (Дубинин и др., 2018). На это указывает отсутствие положительной аномалии церия в составе РЗЭ, высокое накопление меди при пониженных содержаниях кобальта, низкая величина  $Mn/Fe$ . Нижний слой корки 2179 формировался в том числе за счет поступления вещества при гальмиролизе субстрата. Это подтверждается высокими содержаниями алюминия (2.6%), рубидия (19.3

мкг/г) и цезия (0.93 мкг/г), которые в основном входят в состав алюмосиликатных минералов. Содержания железа в 2 раза выше, чем марганца, что может являться результатом его окисления и гидролиза при выветривании магматических пород субстрата.



**Рис.6** Состав железомарганцевых корок в координатах Fe–Mn–10 × (Co + Ni + Cu) (Bonatti, 1972; Волков и Дубинин, 1987). I – поле глубоководных пелагических конкреций и гидrogenных корок; II – поле гидротермальных Fe-Mn отложений; III – поле гидротермальных металлоносных осадков (Berezhnaya et al., 2018) и составы редкоземельных элементов в слоях исследуемых железомарганцевых корок, нормализованные на сланец PAAS (McLennan, 1989)

**Таблица 2.** Содержание элементов макросостава и ЭПГ в железомарганцевых корках Атлантического океана (Бережная и др., 2021б)

	Mn	Fe	Al	Mn/Fe	Co	Ru	Pd	Ir	Pt
I4303-a	16.1	20.3	0.93	0.79	10584	15.5	<0.2	4.2	218
I4303-b	18.9	19.3	0.77	0.98	10439	11.4	0.4	5.7	240
I4305-a	14.8	21.3	0.88	0.69	7289	10.4	<0.2	2.6	151
I4305-b	16.1	21.8	1.21	0.74	7969	15.8	0.4	4.1	299
I4305-c	16.8	20.6	1.01	0.81	6428	14.6	1.3	5.3	419
2176-a	10.6	21.7	0.86	0.49	2433	9.0	0.6	1.7	106
2176-b	11.4	22.5	1.16	0.51	2804	12.3	0.3	3.5	179
2176-c	11.2	24.1	1.98	0.46	1634	13.3	1.3	3.3	167
2179-a	13.1	22.2	1.68	0.59	5942	21.5	0.4	5.1	366
2179-b	8.97	24.1	2.57	0.37	1153	15.3	0.7	6.8	569
2188-Cr	13.5	16.3	2.20	0.83	1538	5.3	1.3	1.4	47
2188-S	0.78	2.95	8.29	0.26	56	<0.7	3.1	<0.2	6
1538	18.0	15.1	2.18	1.19	3263	16.7	1.8	4.6	184

Примечание. Mn, Fe, Al приведены в %, Co в мкг/г, ЭПГ в нг/г

Концентрации платины в исследуемых корках варьируют от 47 до 569 нг/г. Это выше, чем опубликованные ранее данные для гидrogenных корок северо-востока тропической Атлантики (112-321 нг/г) (Marino et al., 2017), западной Атлантики (27-109 нг/г) (Stueben et al., 1999), ниже, чем в корках Китового хребта и юго-восточной Атлантики (175-851 нг/г) (Koschinsky et al., 2020) и сравнимо с корками северо-восточной части Атлантического океана (153-512 нг/г) (Muñoz et al., 2013). Во всех исследуемых послойно корках нижний слой обогащен платиной относительно вышележащего. Распределение иридия аналогично, его содержания в корках на три порядка ниже таковых для платины и составляют 1.7-6.8 нг/г. Вариации содержаний палладия не велики (0.2-1.3 нг/г).

Для определения формы нахождения ЭПГ в нижних слоях корок 2176 и 2179 использовались солянокислые вытяжки. Для сравнения аналогичные вытяжки были выполнены из стандартного образца железомарганцевой конкреции NOD-P-1 и железомарганцевой корки Тихого океана СДО-7. В раствор вытяжек переходит весь марганец и ассоциированные с ним элементы (Co, Ni, Pb, Mo). В вытяжку образца NOD-P-1 переходит 96% валового содержания платины, 68% Ru, 99% Pd, 79% Ir. В растворе вытяжки стандартного образца СДО-7 обнаружено 100% Pt, 80% Pd, 92% Ir и 92% Ru. В вытяжки образцов корок 2179 (низ) и 2176 (низ) переходит соответственно 99 и 100 % Pt, 90 и 100% Ru, 78 и 85 Pd, 61 и 53% Ir (рис.7).

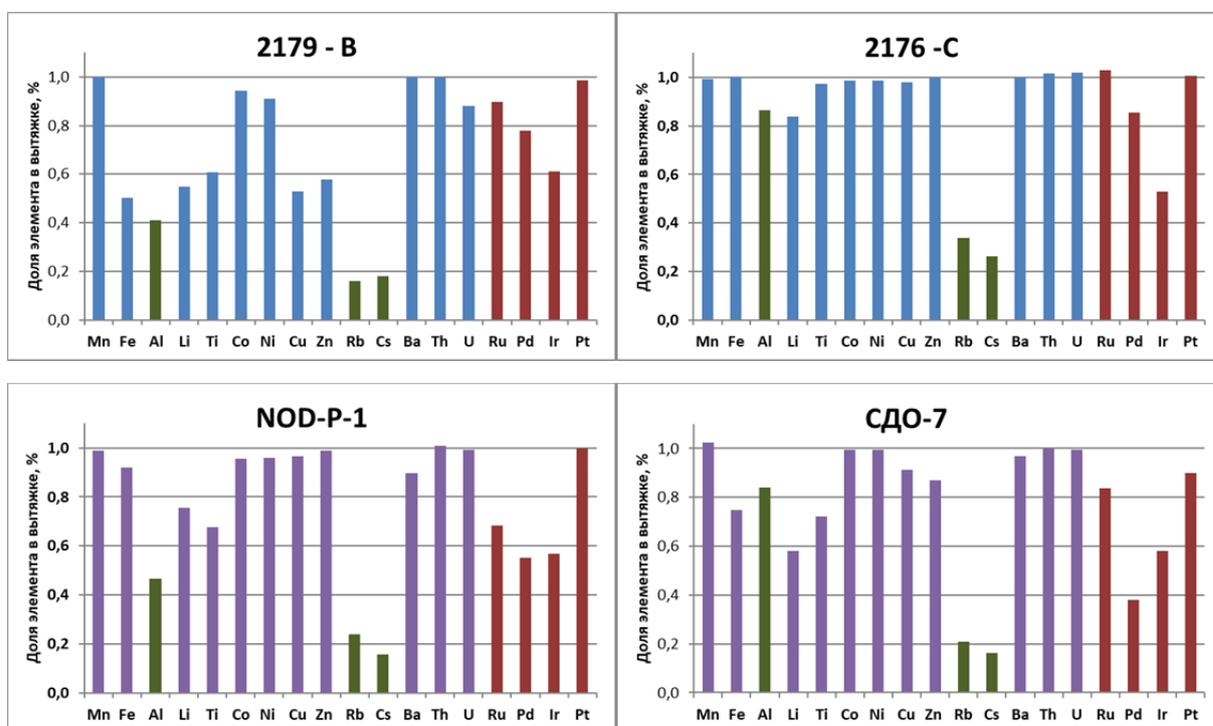
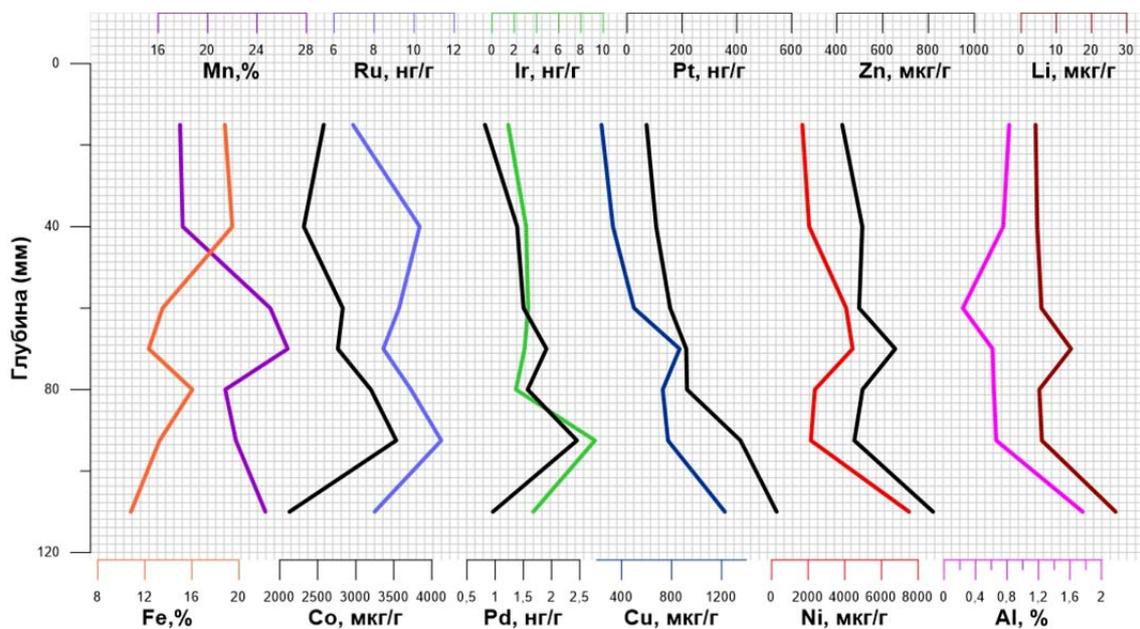


Рис. 7. Доля элементов от валового содержания в растворе солянокислых вытяжек в железомарганцевых корках Атлантического океана и в стандартных образцах NOD-P-1 и СДО-7 (Бережная и др., 2021б).

Полученные результаты указывают на то, что платиноиды в железомарганцевых корках и конкрециях находятся в сорбированном виде на поверхности марганцевых минералов. Платиноиды в виде самородных частиц в исследуемых образцах не найдены. Это подтверждает механизм накопления элементов группы платины (Ru, Ir, Pt) в железомарганцевых

рудах путем сорбции и последующего окисления (Koschinsky et al., 2020; Maeno et al., 2016).

В разделе 5.2 рассматривается послойное распределение ЭПГ в железомарганцевой корке гайота Детройт. Железомарганцевая корка D13 относится к гидрогенным образованиям. Она сложена преимущественно вернадитом, но в нижнем слое присутствуют минералы 10 Å-манганита и бёрнессита, что может быть связано с гидротермальным или диагенетическим поступлением марганца. Химический состав нижнего горизонта также значительно отличается от верхних. Содержания Ni, Cu, Zn, Li в нем повышены, Fe и As - понижены. Распределение элементов группы платины носит неоднородный характер. Платина растет от верхнего слоя к нижнему в 9 раз (от 71 нг/г до 545 нг/г). В составе исследуемых образцов она значимо связана с медью ( $R=0.90$ ), литием ( $R=0.75$ ), барием ( $R=0.78$ ), отрицательно коррелирует с железом ( $R=-0.78$ ) и связанными с ним элементами (As, РЗЭ (кроме Ce)). Содержания остальных платиноидов варьируют в корке не так значительно. Содержания палладия меняются от 0.8 до 2.4 нг/г, иридия – от 1.4 до 9.5 нг/г, рутения - от 8.0 до 11.4 нг/г.



**Рис. 8** Распределение элементов по разрезу корки гайота Детройт D13 (Бережная и др., 2021a).

В разделе 5.3. обсуждаются причины повышенного накопления платины в нижних горизонтах железомарганцевых корок. Как уже было показано, в корках и конкрециях платина находится в составе гидрогенной фазы и коррелирует с кобальтом и церием (Berezhnaya et al., 2018; Hodge et al., 1985; Koschinsky and Audroing, 2005; Morishita and Usui, 2015). Ранее с помощью методов исследования тонкой структуры спектров рентгеновских лучей (XANES и EXAFS) было подтверждено, что платина накапливается на  $MnO_2$  за счет окисления Pt(II) до Pt(IV) (Maeno et al., 2016, Concoran, 2016, Koschinsky et al., 2020). Если рассматривать содержания кобальта и отношение Mn/Fe для оценки гидрогенности корок, то рост содержаний платины можно было бы ожидать к поверхности корок. Во всех исследуемых корках, напротив, наблюдается увеличение содержаний платины в нижнем горизонте.

Накопление платины в нижних слоях железомарганцевых корок может быть связано с наличием дополнительного источника её поступления. Наиболее вероятным источником являются подстилающие вулканические породы основного и ультраосновного состава. Воздействие щелочной океанской воды на подстилающие породы приводит к разрушению их алюмосиликатной матрицы и окислению Fe(II) до Fe(III), что инициирует рост железомарганцевых корок (Ludden and Thompson, 1979, 1978). Так, источником повышенных содержаний алюминия, рубидия и цезия в нижнем горизонте корок 2179 и D13 является измененная вулканокластика (Бережная и др., 2021a). Было показано, что платиноиды выщелачиваются из срединно-океанических базальтов (Peucker-Ehrenbrink et al., 2003) морской водой, при этом содержания платины в них на 8 порядков превышают содержания в воде. Эксперименты с использованием вытяжек показали, что вне зависимости от источника, Pt находится в их составе в окисленном виде (Pt(II) или Pt(IV)). Вероятно, вследствие гальмиролиза базальтов в придонных водах вблизи гайота создаются локальные повышенные

концентрации платиноидов, что приводит к накоплению платины на оксигидроксидах марганца и железа в корках.

### **Заключение**

Изучение геохимии платиновых элементов в рудах океана является сложной аналитической задачей ввиду их низких содержаний. На сегодняшний день не существует инструментального метода прямого определения Ru, Pd, Ir в этих природных образцах.

Автором разработана оригинальная методика определения элементов группы платины (Ru, Pd, Ir, Pt) и Au в железомарганцевых рудах океана. Методика основана на существующих подходах к анализу ЭПГ в геологических образцах и модифицирована с учетом особенностей матрицы океанских железомарганцевых руд и требований геохимических задач. Основными требованиями анализа являлись: анализ всех ЭПГ из одной навески, малая масса образца (от 0.2 г.), низкие пределы обнаружения. Методика включает в себя кислотное разложение, сорбционное концентрирование и масс-спектрометрическое определение. Было показано, что кислотное разложение обеспечивает растворение железомарганцевых образцов и переводит в раствор элементы группы платины и золото. Сорбционное концентрирование проводилось из солянокислых растворов; для удаления интерферирующих ионов и элементов матрицы использовались дополнительные элюенты, элюирование ЭПГ осуществлялось горячей азотной кислотой. Применение метода стандартных добавок позволило увеличить точность анализа и нивелировать неполноту выхода рутения. Методика была успешно опробована на международных стандартных образцах железомарганцевых конкреций NOD-A-1 и NOD-P-1. Достигнутые пределы обнаружения составляют от 0.1 нг/г (Ir, Pt) до 0.5 нг/г (Ru) в сухом веществе. Методика отвечает отечественным требованиям к анализу образцов с ультрамалыми содержаниями, соответствует международному

уровню, была опубликована в журнале *Geostandards and Geoanalytical research*.

С помощью разработанной методики изучено распределение группы платины в образцах железомарганцевых конкреций и корок Атлантического и Тихого океанов. Показано, что платина, рутений и иридий накапливаются в рудной части железомарганцевых образований относительно морской воды и земной коры. Они значимо связаны с другими элементами с переменной степенью окисления (Co, Se, Tl), что указывает на схожий механизм накопления – сорбцию и последующее окисление.

Впервые было выполнено послойное определение ЭПГ в железомарганцевых конкрециях. Выявлено, что поступление ЭПГ (Ru, Pt, Ir) происходит в условиях гидрогенной поставки вещества. В прослоях, формирующихся в условиях окислительного и субокислительного диагенеза, платиноиды накапливаются в значительно меньшей степени.

В распределении палладия в железомарганцевых конкрециях отсутствует закономерность. Повышенные содержания наблюдаются в глинистых ядрах конкреций, в гидрогенных и диагенетических слоях конкреций палладий не концентрируется. Содержания платиноидов в различных конкрециях одной станции мало отличаются, вариации содержаний между конкрециями из разных котловин значительно больше, что связано с различными скоростями роста конкреций.

Железомарганцевые корки подводных гор и гайотов аккумулируют значительные количества платиноидов из океанской воды. Нижние горизонты корок обогащены платиной, которая, вероятно, поступает из другого локального источника. Предполагается, что поставка платины на начальном этапе формирования железомарганцевых корок происходит в результате подводного выветривания вулканических пород субстрата.

Исследование форм платиноидов методом кислотных вытяжек показало, что независимо от источника поступления вещества

(гидротермальный, гальмиролитический, водородный), платиноиды поступают в железомарганцевые корки в окисленном (не самородном) виде.

### **Список публикаций**

Бережная Е.Д., Дубинин А.В. Элементы платиновой группы и золото в стандартном образце железомарганцевой конкреции NOD-A-1// Геохимия. 2017. №2. С.186-193. DOI: 10.7868/S0016752517010034

Berezhnaya E.D., Dubinin A.V. Determination of Platinum Group Elements and Gold in Ferromanganese Nodule Reference Samples // Geostandards and Geoanalytical Research. 2017. V.41. №1. P.137-145. Doi: 10.1111/ggr.12130

Дубинин А.В., Римская-Корсакова М.Н., Бережная Е.Д., Успенская Т.Ю., Дара О.М. Железомарганцевые корки южной части Атлантического океана: эволюция составов и особенности рудообразования// Геохимия. 2018. № 11. С.1051-1068. DOI: 10.1134/S0016752518110031

Berezhnaya E.D., Dubinin A.V., Rimskaya-Korsakova M.N., Safin T.H. Accumulation of platinum group elements in hydrogenous Fe-Mn crust and nodules from the Southern Atlantic Ocean // Minerals 2018, 8, 275; doi:10.3390/min8070275

Дубинин А.В., Бережная Е.Д. Послойное распределение элементов группы платины в железомарганцевых конкрециях Капской котловины Атлантического океана // Геохимия. 2021. № 1. С.45-62. DOI: 10.31857/S0016752521010039

Бережная Е.Д., Дубинин А.В., Зологина Е.Н., Михайлик Е.В. Геохимия элементов группы платины в железомарганцевой корке гайота Детройт, Тихий океан // Океанология. 2021. Т. 61. № 1, С. 106–115. DOI: 10.31857/S0030157421010032

Бережная Е.Д., Дубинин А.В., Михайлик Е.В. Элементы группы платины в железомарганцевых корках Атлантического океана: формы и источники вещества // Океанология. 2021. Т. 61. № 3. С. 444–458. DOI: 10.31857/S0030157421030035