

УДК 553.32 (267)

И. А. Сучков

**ИЗМЕНЧИВОСТЬ МИНЕРАЛЬНОГО СОСТАВА ЖЕЛЕЗОМАРГАНЦЕВЫХ ОБРАЗОВАНИЙ
ИНДИЙСКОГО ОКЕАНА КАК ПРОЯВЛЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ИХ ГЕНЕЗИСА**

I. A. Suchkov

**THE INDIAN OCEAN FERROMANGANESE FORMATIONS MINERALOGICAL COMPOSITION VARIETY
IN CONNECTION WITH THEIR ORIGIN**

Наведено дані вивчення мінералогічного складу залізомарганцевих утворень Індійського океану. Переосмислення наявних даних про мінеральний склад океанічних ЖМО (конкрецій, похованих конкрецій, мікроконкрецій, кірок і кіркоподібних утворень) дозволяє по-новому оцінити марганцеве рудоутворення, у всіх його проявах, як характерну рису океанського седиментогенезу.

Ключові слова: мінеральний склад, залізомарганцеві утворення, Індійський океан.

Приведены данные изучения минералогического состава железомарганцевых образований Индийского океана. Переосмысление имеющихся данных о минеральном составе океанических ЖМО (конкрециях, погребенных конкрециях, микроконкрециях, корках и коркоподобных образованиях) позволяет по-новому оценить марганцевое рудообразование, во всех его проявлениях как характерную черту океанского седиментогенеза.

Ключевые слова: минеральный состав, железомарганцевые образования, Индийский океан.

Results of investigation of the Indian Ocean ferromanganese formations mineralogical composition were given. Reconsideration of existing data about ocean ferromanganese formations mineralogical composition (nodules, buried nodules, micro nodules crusts and crust-like units) allows to make new estimations of manganese ore forming in all its appearances as ocean's sedimentation feature.

Keywords: mineralogical composition, ferromanganese formations, Indian Ocean.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время среди минеральных ресурсов Мирового океана особый интерес представляют железомарганцевые образования, которые являются комплексной рудой на медь, никель, кобальт, марганец и ряд других элементов. Железомарганцевые образования океана подразделяются на железомарганцевые конкреции, корки и микроконкреции и могут иметь различный генезис (гидрогенный, диагенетический и гидротермальный).

Сведения о минеральном составе океанических ЖМО приводятся многими исследователями на протяжении всей истории их изучения. Данные об этом имеются в работах П. Л. Безрукова и П. Ф. Андрущенко [1, 2], D. S. Cronan с соавторами [30–32], R. Giovanoli с соавторами [34, 35], G. P. Glasby [36], R. G. Burns с соавторами [28, 29], Е. Ф. Шнюкова с соавторами [21–25], Н. С. Скорняковой с соавторами [7], Ф. В. Чухрова с соавторами [16–20], S. Turner, R. R. Buseck [41], J. Ostwald [37], V. Rao [39], И. А. Сучкова с соавторами [11–14], О. Ю. Богдановой с соавторами [3, 4], Т. Ю. Успенской с соавторами [8, 9, 15], V. K. Vanakar [26, 27] и других.

Несмотря на пристальное внимание к этому вопросу, данные по минералогии ЖМО Индийского океана неполные и во многом противоречивы в отношении минералов марганца (табл. 1). Приводимые в данном сообщении результаты исследования призваны восполнить этот пробел.

ЖМО имеют сложный минеральный состав. Их основу слагают гидроксиды Mn и Fe. Сложность диагностики минералов Mn состоит в том, что они плохо окристаллизованы, тонкодисперсны и дают тончайшие взаимные прорастания. Во многих случаях минералы Mn определялись как псилломелан, вернадит, тодорокит, 10 Å марганцевая фаза, рентгенаморфные окислы Mn и Fe, что объясняется трудностью и неоднозначностью их определения.

Большой вклад в понимание минералогии и кристаллохимии минералов Mn ЖМО внесли Ф. В. Чухров с соавторами [19], изучая их методом электронной микроскопии с микродифракцией электронов.

Переход к массовому определению минерального состава и уточнению кристаллохимических особенностей гидроксидов Mn стал возможен благодаря разработке специальной

Таблица 1. Минеральный состав железомарганцевых образований Индийского океана (по [8] с изменениями и дополнениями)

Район	Тип образований	Минеральный состав	Источник
Центральная котловина	К	Вернадит, псиломелан	Безруков 1972
	К I	Тодорокит	Cronan, Moorby 1981
	II III	Тодорокит, вернадит	
	К I	Тодорокит	Raо 1987
	III	Вернадит	
	К III	Вернадит, ферроксигит	Чухров и др. 1989.
	К I	Бузерит-I, бузерит-II асболан-бузерит, бернессит	Скорнякова, Успенская 1990
	II	Вернадит, асболан-бузерит	
	III	Вернадит, Mn-ферроксигит	
К	Тодорокит, бернессит, δ -MnO ₂	Chiranjeeb Sarkar и др. 2008	
Кокосовая и Западно-Австралийская котловины	К	Тодорокит, вернадит	Cronan, Moorby 1981
Котловина Крозе	К	Тодорокит, вернадит, бернессит	Leclore, Persei 1978
	К	Вернадит, тодорокит	Gronan, Moorby 1981
Мадагаскарская котл.	К	Вернадит	Cronan, Moorby 1981
Сомалийская котловина	К, Кр	Рентгенаморфные окислы Fe и Mn.	Шнюков и др. 1979
	К	Тодорокит	Шнюков, Янчук 1985
	К	Вернадит, тодорокит	Cronan, Moorby 1981
Аравийская котловина	К	Тодорокит	Шнюков, Янчук 1985
Южно-Австралийская котл.	К	Вернадит, тодорокит	Frakes 1982
Поле Диамантина	К	Вернадит, тодорокит, ферригидрит, ферроксигит	Ostvald 1984
Срединно-океанический хребет	Кр	Вернадит	Glasby 1972
	Кр	Рентгенаморфные окислы Fe и Mn	Шнюков и др. 1979
	Кр	Вернадит	Cronan, Moorby 1981

К — конкреции; Кр — корки; I, II, III — типы конкреций, I — Mn/Fe > 2,5; II — Mn/Fe 1,5–2,5; III — Mn/Fe < 1,5

методики рентгендифракционного изучения этих образований [8, 10, 11]. Достоверная диагностика минералов Mn возможна с применением комплекса методов, включающего рентгеновскую дифрактометрию и микродифракцию электронов [6].

Достоверные данные о минералогии железомарганцевых образований необходимы в связи с их использованием как нового вида полезных ископаемых, а также в связи с решением вопросов их генезиса.

РАЙОН РАБОТ, МЕТОДЫ И ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ

Сотрудники Одесского госуниверситета, начиная с 1980-х годов, активно изучают железомарганцевые образования Индийского океана. Отобранные во время экспедиций в Индийский океан образцы железомарганцевых

образований послужили материалом для детального изучения их минерального состава (НИС «Антарес», рейсы № 1, 2, 3, 5; НИС «Феодосия»). Объектом исследования послужили образцы железомарганцевых конкреций, погребенных конкреций, микроконкреций, а также железомарганцевых корок и коркоподобных образований Центральной и Западно-Австралийской котловин, Восточно-Индийского хребта и района тройного сочленения Срединно-Индийских хребтов Индийского океана. Принятая в Одесском университете систематика этих образований приведена в [25].

Основные характеристики условий залегания, морфологии, химического состава изученных железомарганцевых образований приведены в работах [11–14, 25].

Изучение внутреннего строения железомарганцевых образований проводилось в аншли-

фах под микроскопом. Изучение минерального состава проводилось рентгендифракционным методом на дифрактометре ДРОН-3 при следующих условиях съемки: $\text{CuK}\alpha$ и $\text{CoK}\alpha$ излучения; перед счетчиком установлен графитовый монохроматор; щели $2 \times 1 \times 0,25$ мм, скорость движения счетчика 2 град/мин; RC – 5 сек; U — 35 кВ; I — 20 мА. Для сохранения постоянства объема вещества, участвующего в дифракции при разных углах отражения, образцы готовились нанесением на подложку размером 20×57 мм.

Получение качественных дифракционных данных позволило проводить фазовые определения, рассчитывать параметры элементарной ячейки и проводить количественные определения содержания фаз.

Изучение железомарганцевых образований методом микродифракции электронов с энергодисперсионной приставкой проводилось в ГИН РАН (Россия).

Для диагностики минералов марганца применялась усовершенствованная методика [8, 10, 11], в основу которой положено различное поведение кристаллических решеток гидроксидов марганца при дегидратации (нагревании). Основные характеристики минералов марганца океанических железомарганцевых образований приведены в табл. 2. Основные трудности связаны с диагностикой 10 \AA марганцевой фазы, которая может быть представ-

лена минералом с кристаллической структурой туннельного типа (тодорокит), либо минералами со слоистой структурой. Именно с тодорокитом чаще всего исследователи отождествляют 10 \AA фазы, между тем в железомарганцевых образованиях несравненно чаще встречаются минералы со слоистым типом кристаллической структуры. Наиболее достоверно эти минералы диагностируются методом микродифракции электронов, но и по кондиционным рентгендифракционным данным тодорокит надежно устанавливается по появлению на рентгенограммах рефлексов типа $hk0$ (рис. 1).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ АНАЛИЗ

Минеральный состав железомарганцевых образований разнообразен и различается как по типам руд, так и по регионам (табл. 3). Отмечается географическая изменчивость вещественного состава железомарганцевых конкреций для различных районов Индийского океана, что является отражением особенностей океанического седиментогенеза. В восточной части океана, наиболее перспективной для промышленного освоения (Центральная, Западно-Австралийская котловины), преобладающими фазами являются 10 -ангстремовые минералы со слоистым типом структуры (бузериты, смешанослойный асболан-бузерит). Структура этих минералов достаточно мобильна, что может способство-

Таблица 2. Марганцевые минералы океанических железомарганцевых образований

Минерал		Состав	Сингония и параметры элементарной ячейки
	Вернадит	$\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (R_2O , RO , R_2O_3) $\text{R} - \text{Na, Ca, Co, Fe, Mn}$	Гексагональная $a = 2,86, c = 4,70 \text{ \AA}$
7 ангстремовая фаза	Бернессит	$\text{R}^+_{2x} \{ \text{Mn}_{1-x}(\text{O,OH}) \} (\text{O}, \text{H}_2\text{O})_{6x}$ $\text{R} - \text{Mn, Na}$ и др.; x — количество вакантных октаэдров	Гексагональная $a = 2,83, c = 7,08-7,31 \text{ \AA}$
10 ангстремовая фаза	Тодорокит	$(\text{Mn}^{4+}, \text{Mn}^{3+})_8 \text{O}_{12} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Ромбическая $a = 9,75, b = 2,84, c = 9,6 \text{ \AA}$
	Бузерит I, Бузерит II	$\text{Mn}^{4+}_{1-x} \{ (\text{Mn}^{2+}, \text{Ca}, \text{Na}, \text{K})_x (\text{OH}, \text{H}_2\text{O})_{2x} \} \text{O}_{2(1-x)}$ x — количество вакантных октаэдров	Гексагональная $a = 2,84, c = 9,7 \text{ \AA}$
	Асболан	$[\text{Mn}^{4+}_2 \text{O}_{2-x} \text{OH}_x]^{x+} [\text{R}^{2+}_{1-y} (\text{OH})_{2-2y-x}]^{y-} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ $\text{R}^{2+} - \text{Ni, Co, Ca}$; $y, x < 1$	Гексагональная $a = 2,823, c = 9,6 \text{ \AA}$
	Неупорядоченный смешанослойный асболан-бузерит	Неупорядоченное чередование бузеритоподобных ($\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$) и асболаноподобных пакетов	Гексагональная $c \cong 9,8 \text{ \AA}$
	Неупорядоченный смешанослойный бузерит I – “дефектный литиофорит”	Неупорядоченное чередование бузеритоподобных ($\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$) и литиофоритоподобных ($\text{R}(\text{OH})_2$)-пакетов. $\text{R} - \text{Mg, Al, Ni}$	Гексагональная $c \cong 10 \text{ \AA}$
	Пирролюзит	MnO_2	Тетрагональная $a = 4,38, c = 2,85 \text{ \AA}$

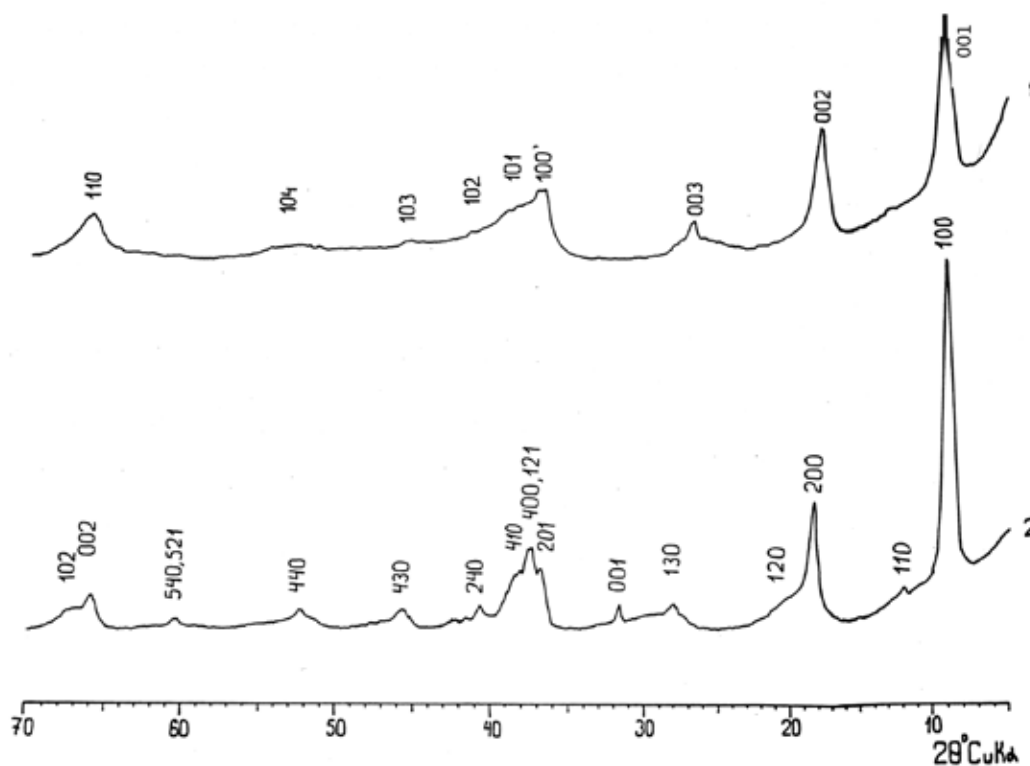


Рис. 1. Рентгенограммы 10 Å марганцевых минералов
1 — бузерит II, 2 — тодорокит

вать вхождению в их кристаллическую структуру таких элементов, как медь и никель, что подтверждается экспериментальным изучением их сорбционных свойств [5]. В западной части океана конкреции сложены вернадитом и гетитом, имеют низкие концентрации рудных элементов. Для железомарганцевых конкреций отмечается концентрически-зональное распределение минералов в пределах отдельных стяжений, а также вертикальная асимметрия в изменении минерального состава. Внешние зоны конкреций слагают наиболее гидратированные, с менее совершенной кристаллической структурой, разности марганцевых минералов. Внутренние зоны и ядро конкреций слагают более устойчивые минеральные фазы. Подобное распределение минералов в пределах отдельных стяжений объясняется твердофазовыми трансформационными переходами марганцевых фаз (рис. 2).

Минеральный состав погребенных конкреций представлен 10 Å марганцевыми минералами со слоистой структурой (смешанослойный асболан-бузерит, бузерит II) и вернадитом, для восточной части океана. В погребенных конкрециях района срединно-океанических хребтов основными минералами являются вернадит

и гетит. В пределах интервалов колонки осадков вещество погребенных конкреций сохраняет постоянство фазового состава. В целом, характерной чертой погребенных конкреций является отсутствие зональности в распределении марганцевых минералов. Минеральный состав погребенных конкреций соответствует минеральному составу ядра и приадресных зон конкреций, залегающих на поверхности дна.

Минеральный состав микроконкреций также отличается по регионам. В западной части океана их состав аналогичен составу конкреций этого района. В микроконкрециях восточной части океана наряду с минералами, характерными для конкреций, присутствует бернессит, причем вниз по колонке осадков его количество увеличивается, что может быть связано с диагенетическими преобразованиями.

Основным минералом железомарганцевых корок является вернадит, что отражает их гидрогенную природу. Особый минеральный состав имеют коркоподобные образования западного склона Восточно-Индийского хребта. Их слагает рудное вещество двух групп, резко отличающихся по минеральному и химическому составу. Вещество первой группы по составу

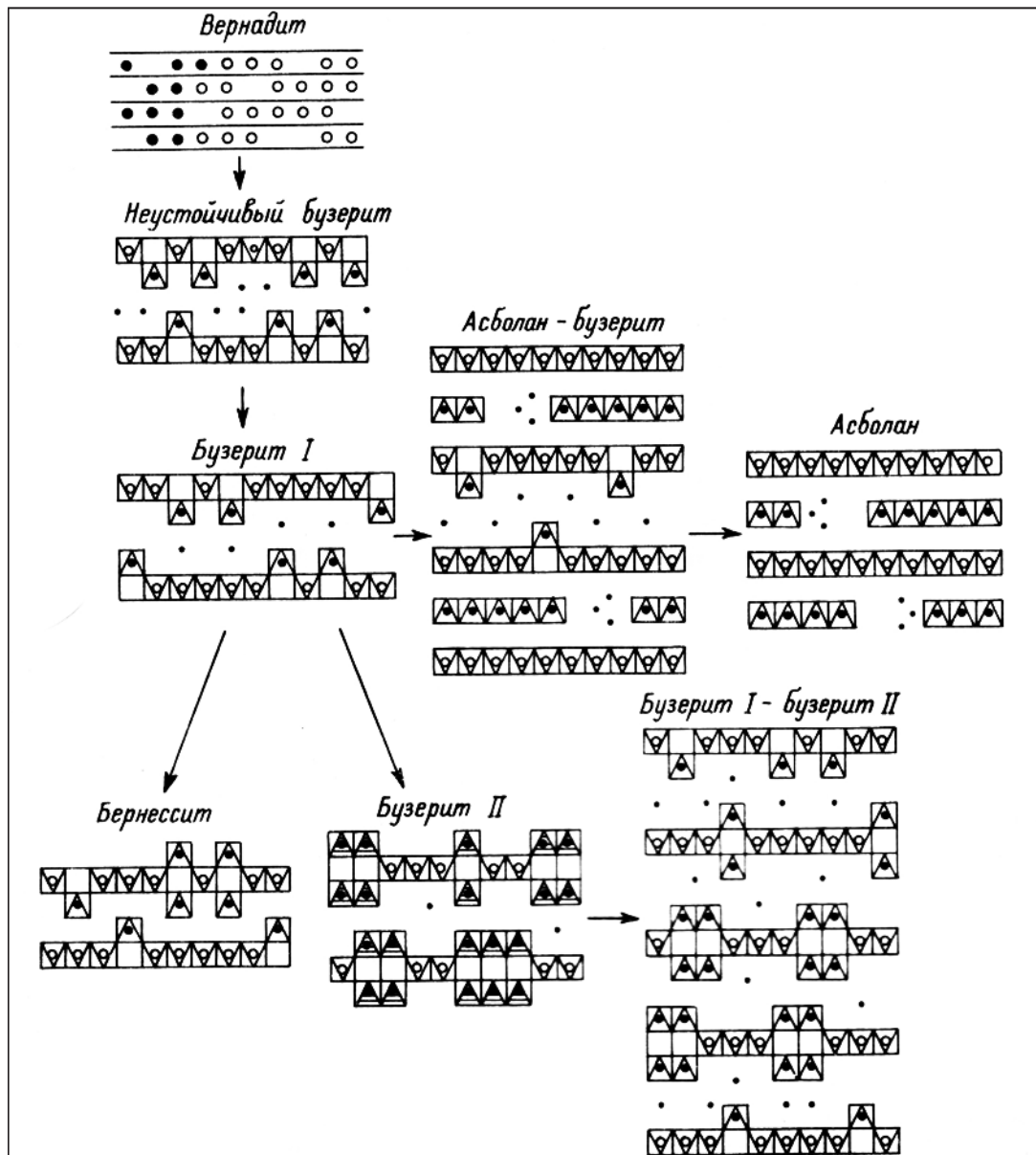


Рис. 2. Схема возможных трансформационных преобразований гидроксидов марганца в океанических рудных образованиях

близко железомарганцевым конкрециям этого региона. Вещество второй группы слагает бернессит, тодорокит, а также впервые обнаруженный в рудных океанических образованиях минерал марганца с туннельным типом кристаллической структуры — пиролюзит [13,14]. Сопоставление вещественного состава коркоподобных образований с другими рудами показало, что они имеют смешанную гидротермально-осадочную природу. Этот факт существенно расширяет представления о гидротермальной деятельности на дне океана вне зон спрединга.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ И ВЫВОДЫ

В настоящее время железомарганцевые конкреции, микроконкреции и корки рассматри-

ваются как единое целое океанического седиментогенеза и рудогенеза.

Корки растут лишь в результате прямого осаждения гидрогенного и/или гидротермального вещества океанских вод, конкреции — как в результате прямого осаждения, так и за счет диагенетической поставки из вмещающих осадков и иловых вод. Микроконкреции, которые встречаются в пелагических осадках намного чаще, чем сами конкреции, образуются в результате диагенетической поставки из вмещающих осадков и иловых вод.

Рассмотрение существующих гипотез океанических ЖМО приведено в [25]. Авторы предполагают реализацию седиментационного и седиментационно-диагенетического процесса

Таблица 3. Основные характеристики железоманганцевых образований Индийского океана

Район	Характеристика конкреций							
	Тип	Морфология	Структура по- верхн.	Текстура	Внутренняя структура	Минераль- ный состав	Mn/Fe	Σ Cu, Ni, Co%
Срединно-океанический хребет	III	Сферои- дальные, уплощенные	Гладкая	Концентрически- слоистая, радиально- лучистая	Колломорф- ная, ден- дритовая	Вернадит, гетит	0,3–1,4	до 0,4
Восточно-Индийский хребет	II	Сфероидальные	Мелкоглобулярная	Концентрически- слоистая	Глобулярная колломорф- ная	Бузерит I, асболан бузерит	1,5-3	до 2,4
	III	Сростковые	гладкая	Тонкоконцентрически- слоистая	Колломорф- ная	Вернадит	< 1,5	0,4–13
Западно-Австралийская котловина	II	Сферои- дальные, эллипсо- идальные	Мелко- глобулярная	Концентрически- слоистая	Глобулярная колло- морфная	Бузерит I, асболан- бузерит	> 1,5	до 2,3
	III	Угловато- округлые, сростковые	Гладкая	Концентрически- слоистая, радиально- лучистая	Колломорф- ная, ден- дритовая	Вернадит	<1,5	0,4–1,2
Центральная котловина	I	Сферои- дальные эллипсо- идальные	Крупно- глобулярная	Грубоконцентрически- слоистая	Глобулярная	Асболан- бузерит, бузерит I	4	до 2,6
	II	Дискоидальные, сростковые	Мелко- глобулярная	Концентрически- слоистая	Глобуляр- ная, колло- морфная	Асболан- бузерит, бузерит I,II	1,5–4	1,3–1,9
	III	Угловато- округлые лепешко- видные	Гладкая	Тонкоконцентрически- слоистая	Колло- морфная	Вернадит	< 1,5	0,7–1,3
Район	Характеристика микроконкреций						Mn/ Fe	Σ Cu, Ni,Co%
	Морфология		Вмещающие осадки		Минераль- ный состав			
Срединно-океанический хребет	Гроздевидные, цилиндрические		Известковистые, известково-глинистые илы		Вернадит	0,5–1,5	—	
Западно-Австралийская котловина	Гроздевидные		Глинистые, кремнистые, слабоизвестковистые		Бернессит, бузерит I	4–14	до 3,2	
Центральная котловина	Гроздевидные, округлые, цилиндрические		Глинистые, кремнистые, слабо известковистые		Бернессит, асболан- бузерит, бузерит I, бузерит II, вернадит	5–30	1,4–3,5	
Район	Характеристика корок							
	Субстрат	Текстура	Мощность, см	Минералы	Mn/Fe	Σ Cu, Ni, Co%		
Срединно-океанический хребет	Сильно измененные базальты	Тонкослоистая, массивная	0–5	Вернадит гетит	0,4–1,0	до 0,3		
Восточно-Индийский хребет	Свод	Сильно измененные базальты	Тонкослоистая, массивная	0–4	Вернадит	1,0	до 0,9	
	Западный склон	Рудное вещество I группы	Горизонтально-слоистая брекчиевидная	до 7	Асболан- бузерит, бузерит I	1,5–2,0	до 1,0	
Рудное вещество II группы		бернессит, пиролюзит, тодорокит			30–1821	до 0,01		
Центральная котловина (южная часть)	Базальты	Тонкослоистая	0–4	Вернадит	1,2–2,0	0,6–1,2		
Центральная котловина (разлом Индраны)	Литифицированные осадки	Тонкослоистая	0–3	Вернадит	1,0–2,0	0,7–1,1		

в формировании ЖМО Индийского океана, при этом источником рудообразующих компонентов являются рифтогенные зоны океана, откуда рудные компоненты переносятся придонными течениями. По-видимому, к источникам эндогенного вещества следует добавить магматизм и гидротермальную деятельность, проявленную вне зон спрединга Индийского океана (Восточно-Индийский хребет, район разлома Индранги в Центральной котловине и др.).

Проведенное исследование минерального состава различных по генезису железомарганцевых образований Индийского океана показало, что наиболее распространенными минералами марганца являются 10 \AA минералы со слоистым типом структуры (неустойчивый бузерит, бузерит I, бузерит II, смешанослойный асболан-бузерит), бернессит, тодорокит и пиролюзит. Последние два встречаются только в гидротермально-осадочных корках Восточно-Индийского хребта. Из минералов железа в некоторых рудах встречается гетит. Установлено, что каждый тип железомарганцевых образований (с присутствием ему химическим составом, морфологией и внутренним строением) характеризуется и определенным набором марганцевых минералов. Таким образом, встречаемость того или иного гидроксида марганца и их кристаллохимические особенности могут служить типоморфным признаком железомарганцевых образований.

Гетит встречается в ассоциации с вернадитом в конкрециях и корках седиментационной природы района тройного сочленения срединно-океанических хребтов. Появление этого минерала наблюдается при отношении Mn к Fe менее 0,5.

Вернадит является основным рудным минералом корок и конкреций седиментационного типа, которые широко распространены в пределах океана. В качестве примеси в конкрециях этого типа присутствует неустойчивый бузерит и асболан-бузерит. Причем распределение вернадита в пределах конкреций равномерное, в то время как неустойчивый бузерит и асболан присутствует только во внешних зонах конкреций. Кроме этого, редко, вернадит присутствует в верхних внешних слоях конкреций смешанного седиментационно-диагенетического типа. Вернадит встречен также в микроконкрециях района тройного сочленения хребтов.

10 \AA марганцевые минералы со слоистым типом кристаллической структуры присутствуют в конкрециях седиментационно-диагенетического и диагенетического типов, в погребенных конкрециях и микроконкрециях. Наиболее распространена смесь асболан-бузерита и бузерита I. В поверхностных конкрециях отмечается концентрическая зональность в распределении минералов. Внешние зоны слагает неустойчивый бузерит или бузерит I, а внутренние — смешанослойный асболан-бузерит, реже бузерит II. В конкрециях седиментационно-диагенетического типа, кроме того наблюдается вертикальная асимметрия в распределении минералов марганца. Для погребенных конкреций отсутствует зональность в распределении марганцевых минералов. В микроконкрециях минералы этой группы присутствуют в виде примеси.

Бернессит широко распространен в микроконкрециях. Причем в верхних горизонтах донных отложений микроконкреции в качестве примеси содержат 10 \AA минералы со слоистой структурой. Вниз по колонке осадков доля этих минералов уменьшается, а бернессита возрастает. Кроме того, бернессит широко развит в корках и коркоподобных образованиях Восточно-Индийского хребта. Бернессит из этих корок отличается крайне низкими содержаниями железа, кобальта, никеля и меди. Эти образования имеют массивную, полосчатую внутреннюю структуру, в то время как выделения бернессита в микроконкрециях имеют глобулярные и колломорфные структуры.

Тодорокит и пиролюзит. Эти минералы имеют туннельный тип кристаллической структуры и наряду с бернесситом слагают гидротермально-осадочные коркоподобные образования западного склона Восточно-Индийского хребта. По-видимому, в этом районе непосредственное влияние гидротермальной активности на физико-химические параметры океанической воды и дополнительная поставка марганца гидротермальными источниками создают оптимальные условия для кристаллизации минералов с туннельным типом кристаллической структуры — тодорокита и пиролюзита.

Таким образом, анализ и переосмысление приведенных в начале статьи опубликованных данных о минеральном составе железомарганцевых образований Индийского океана, с учетом результатов проведенных нами исследований позволяет по-новому рассмотреть

процессы железомарганцевого рудонакопления, во всем их многообразии, как характерной черты океанического седиментогонеза.

Автор выражает благодарность сотрудникам Лаборатории морской геологии и геохимии (ОНИЛ-3) Одесского национального университета имени И.И. Мечникова за предоставленные коллекции железомарганцевых образований Индийского океана и многолетний творческий научный интерес к данному научному направлению.

1. Безруков П.Л. Распределение железомарганцевых конкреций на дне Индийского океана / Безруков П.Л. // *Океанология*. — 1962. — Т. 64. — С. 121–116.
2. Безруков П.Л. Железомарганцевые конкреции Индийского океана / Безруков П.Л., Андрущенко П.Ф. // *Изв. АН СССР. Сер. геол.* — 1972. — №7 — С. 3–20.
3. Богданова О.Ю. Сравнительный анализ минерального и химического состава железомарганцевых гидротермально-осадочных и седиментационных образований / Богданова О.Ю. // *Геология рифта Таджура: наблюдения из подводных аппаратов*. М.: Наука, 1987. — С. 201–206.
4. Богданова О.Ю. Минеральный состав морфогенетических типов железомарганцевых рудных образований океана / Богданова О.Ю., Горшков А.И., Новиков Г.В., Богданов Ю.А. // *Геология рудных месторождений*. — 2008. — Т. 50. — №6. — С.526 – 534.
5. Новиков Г.В. О вхождении цветных металлов в марганцевые минералы океанических конкреций и корок / Новиков Г.В., Челищев Н.Ф., Сметанникова О.Г., Сучков И.А., Франк-Каменецкий В.А. // *ЗВМО*. — 1990. — Ч. СХХII. — №3. — С.49–62.
6. Ожогина Е.Г. Особенности методики изучения минерально состава железомарганцевых конкреций океана / Ожогина Е.Г., Дубинчук В.Т., Кузмин В.И., Рогожин А.А. // *Вестник КРАУНЦ. Серия науки о Земле*. — 2004. — №3. — С.86–90
7. Скорнякова Н.С. Железомарганцевые конкреции восточной части Индийского океана (зональная и локальная изменчивость) / Скорнякова Н.С., Безруков П.Л., Базилевская Е.В., Гордеев В.В // *Литология и полезн. ископаемые*. — 1979. — №3. — С. 3–18.
8. *Железомарганцевые конкреции Центральной котловины Индийского океана* / Скорнякова Н.С., Свальнов В.Н., Мурдмаа И.О. и др. — М.: Наука, 1989. — 223 с.
9. Скорнякова Н.С. Железомарганцевые конкреции Центральной котловины Индийского океана / Скорнякова Н.С., Успенская Т.Ю., Горшков А.И., Сивцов А.В. // *Изв. АН СССР. Сер. геол.* — 1990. — №6. — С. 117–10.
10. Сметанникова О.Г. Возможности рентгендифракционных методов при диагностике гидроксидов марганца / Сметанникова О.Г., Франк-Каменецкий В.А. // *Методы дифракционных исследований кристаллических материалов*. — Новосибирск: Наука, 1989. — С. 100–107.
11. Сметанникова О.Г. Минеральный состав и структура океанических железомарганцевых образований в связи с их генезисом / Сметанникова О.Г., Андреев С.И., Аникеева Л.И., Франк-Каменецкий В.А., Сучков И.А. // *ЗВМО*. — 1991. — Ч. СХХ. — №3. — С. 31–42
12. Сучков И.А. Минеральный состав железомарганцевых конкреций Центральной котловины Индийского океана / Сучков И.А., Сметанникова О.Г., Резник В.П. // *Минерал. Журн.* — 1988. — Т. 10. — №4. — С. 73–78.
13. Сучков И.А. Минеральный состав гидротермальных марганцевых коркоподобных образований Восточно-Индийского хребта / Сучков И.А., Резник В.П., Сметанникова О.Г., Франк-Каменецкий В.А. // *Минерал. Журн.* — 1991. — Т.13. — №1. — С. 60–67.
14. Сучков И.А. Минеральный состав железомарганцевых образований Индийского океана / Сучков И.А. Резник В.П., Главацкий В.И. // *Мінералогія в Одесі на межі тисячоліть: Праці кафедри загальної та морської геології*. ОНУ. — Вип.1. — Одеса. — 2000. — С. 69–75.
15. Успенской Т.Ю. Внутреннее строение и минеральный состав океанических конкреций седиментационного типа / Успенской Т.Ю. Горшков А.И., Сивцов А.В. // *Изв. АН СССР*. — 1988. — №5 — С. 5–15.
16. Чухров Ф.В. Минеральные формы нахождения марганца и железа в океане / Чухров Ф.В. Горшков А.И., Ермилова Л.П. и др. // *Изв. АН СССР. Сер. геол.* — 1981. — №4. — С. 5–21.
17. Чухров Ф.В. О природе 10 Å марганцевого минерала океанических конкреций / Чухров Ф.В. Штеренберг Л.Е., Горшков А.И. и др. // *Литология и полезн. ископаемые*. — 1983. — №3. — С. 33–41.
18. Чухров Ф.В. Новая смешанослойная фаза океанических Fe-Mn конкреций / Чухров Ф.В. Сахаров Б.А., Горшков А.И. // *Литология и полезн. ископаемые*. — 1987. — № 5. — С. 112 — 120.
19. Чухров Ф.В. Гипергенные окислы марганца / Чухров Ф.В., Горшков А.И., Дриц В.А. — М.: Наука, 1989. — 208 с.
20. Чухров Ф.В. Отображение генезиса океанических корок и конкреций в кристаллохимии окислов марганца / Чухров Ф.В., Горшков А.И., Дриц В.А., Дубинина Г.А. // *Изв. АН СССР. Сер. геол.* — 1990. — №2. — С. 91–102.
21. Шнюков Е.Ф. Железомарганцевые конкреции Индийского океана (северная и экваториальные части) / Шнюков Е.Ф., Орловский Г.Н. // *Результаты 1-й специализированной геолого-геофизической экспедиции 19 ый рейс НИС «Академик Вернадский»*. — Киев. — 1979. — №23. — 59 с. — (Препринт Ин-та геологических наук АЕ УССР).
22. Шнюков Е.Ф. Железомарганцевые конкреции Индийского океана / Шнюков Е.Ф., Орловский Г.Н. // *Геол. журн.* — 1980. — Т.40. — №2. — С.46–64.
23. Шнюков Е.Ф. Погребенные конкреции Индийского океана / Шнюков Е.Ф., Красовский К.С. // *Геол. журн.* — 1983. — Т.43. — С. 62–72.
24. Шнюков Е.Ф. Железомарганцевые конкреции и корки из донных отложений Индийского океана / Шнюков Е.Ф., Янчук Э.А., Орловский Г.Н. // *Минерал. журн.* — 1985. — Т. 7. — №4. — С. 10–18.
25. *Железомарганцевые конкреции Индийского океана* / Шнюков Е.Ф., Орловский Г.Н., Клещенко С.А. и др. — Киев, 2001. — 329 с.
26. Banakar V.K. India's manganese nodules mine site in the Central Indian Ocean / Banakar V.K. // *Current Science*. — Vol.70. — No. 1. — 1996. — P. 11–13.

27. Banakar V.K. Oceanic ferromanganese deposits: future resources and past-ocean recorders / Banakar V.K., Nair R.R., Parthiban G., Pattan J.N. // *The Indian Mineralogist*. — Vol. 34(2). — 2000. — P. 41–56.
28. Burns R.G. Mineralogy / Burns R.G., Burns V.M. // *Marine manganese deposits*. Amsterdam: Elsevier. — 1977. — P. 185–248.
29. Burns R.G. A review of the todorokiyebuzerite problem: implications to the mineralogy of marine manganese nodules / Burns R.G., Burns V.M., Stockman H.W. // *Amer. Miner.* — 1983. — Vol. 69. — No. 9/10. — P. 972–980.
30. Cronan D.S. Geochemistry of manganese nodules from the nirt-west Indian ocean / Cronan D.S., Tooms J.S. // *Deep-See Res.* — 1967. — V.14. — No. 2. — P. 239–249.
31. Cronan D.S. A microscopic and electron probe investigation of manganese nodules from the nort-west Indian ocean / Cronan D.S., Tooms J.S. // *Jbid.* — 1968. — V.15. — P. 215–223.
32. Cronan D.S. Manganese nodules and other ferromanganese oxide deposits from the Indian ocean / Cronan D.S. Moorby S.A. // *J. Geol. Soc., London*, 1981. — V.138. — P. 527–538.
33. Frakes L.A. Metalochemistry of manganese nodukes from the cope leewinsiela Sout-West Indian ocean / Frakes L.A. // *Marine Geol.* — 1982. — V. 47. — No. 1/2. — P. 141–160.
34. Giovanoli R. Layer structured manganese oxide hydroxides. IV. The buserite groups: structure stabilization by transition elements / Giovanoli R., Burki P., Giuffredi M., Stumm W. // *Chimia*. — 1975. — Vol. 29. — P. 110–113.
35. Giovanoli R. Uber oxidhydroxides vierwetigen mangans mit schichtengitter. Mit,2: Mangan (III) – mangan (IV) / Giovanoli R. Stahli E., Feifknecht W. // *Helv. Chim. Acta*. — 1970. — P. 453–464.
36. Glasby G.P. The mineralogy of manganese nodules a range of marine environments / Glasby G.P. // *Mar. Geol.* — 1972. — Vol. 13. — No. 1. — P. 57–72
37. Ostwald J. Ferruginous vernadite in an Indian Ocean ferromanganese nodules / Ostwald J. // *Geol. Mag.* — 1984. — Vol. 121. — No. 5. — P. 484–488.
38. Leclaire L. Mineralogie compositions einique milieu de sedimentation de concretions polymethaliques dans l`Ocean Indian. Jn: Sur ed genesse des nodules de manganese / Leclaire L., Perseil E. A. // *Proceding International conference. CNRS*. — 1978. — P. 23.
39. Roa V. Purnachandra Mineralogy of polymetallic nodules and associated sediments from the Central Indian ocean basin / Roa V. Purnachandra // *Mar, Geol.* — 1987. — Vol. 74. — No. 1/2. — P. 151–157.
40. Chiranjeeb S. Inter-relationship between nuclei and gross characteristics of manganese nodules, Central Indian Ocean Basin / Chiranjeeb S., Sridhar D. Iyer and Sugata Hazra // *Mar. Georesour. Geotechnol.* — 2008. — Vol. 26(4). — P.259–289.
41. Turner S. Todorokites: A new family of naturally occurring manganese oxides / Turner S., Buseck R.R. // *Science*. — 1981. — Vol. 212. — P. 1024–1027.

Одесский национальный университет имени
И. И. Мечникова, Одесса