Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Дальневосточный геологический институт Дальневосточного отделения Российской академии наук (ДВГИ ДВО РАН)

На правах рукописи

Михайлик Павел Евгеньевич

ЖЕЛЕЗОМАРГАНЦЕВЫЕ КОРКИ СЕВЕРНОЙ ЧАСТИ ТИХОГО ОКЕАНА И ПРИЛЕГАЮЩИХ ДАЛЬНЕВОСТОЧНЫХ МОРЕЙ: СТРОЕНИЕ, СОСТАВ И УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ

Специальность: 1.6.10 - геология, поиски и разведка твердых полезных ископаемых, минерагения

Диссертация на соискание ученой степени доктора геолого-минералогических наук

Научный консультант д.г.-м.н., академик А. И. Ханчук

Владивосток 2024

Оглавление

Введение	4
Глава 1. Состояние изученности железомарганцевых образований Мирового океана	11
1.1. Краткая история изучения железомарганцевых образований	12
1.2. Железомарганцевые конкреции: литотипы и минеральный состав	14
1.3. Железомарганцевые корки приэкваториальных областей Тихого океана	15
1.3.1. Условия залегания, строение рудных тел, субстрат и морфология корок	15
1.3.2. Минеральный состав	19
1.3.3. Химический состав	21
1.3.4. Содержание редкоземельных элементов	23
1.3.5. Химический состав минеральных компонент	26
1.4. Представления об условиях формировании железомарганцевых корок	29
1.4.1. Источники металлов и факторы, влияющие на их накопление в железомарганцевых корках	30
1.4.2. Скорости роста и возраст железомарганцевых корок	34
1.4.3. Этапы формирования железомарганцевых корок	35
1.5. Оценки запасов железомарганцевых образований в океане	39
1.6. Выводы	42
Глава 2. Методология и методы изучения железомарганцевых корок	46
2.1. Методология	46
2.2. Макроскопические изучения	46
2.3. Методы исследования минерального состава	46
2.4. Методы изучения химического состава	48
2.4.1. Методы определения элементного состава	48
2.4.2. Используемые спектрометры и их характеристики	50
2.4.3. Стандартные образцы и контроль анализов	52
2.4.4. Подготовка проб к анализу и спектрометрические измерения	53
2.4.5. Измерения содержаний РЗЭ	56

2.5. Методика выделения и изучения минеральных компонент в ЖМО	62
2.5.1. Значение компонентного анализа для геохимического исследования ЖМО	62
2.5.2. Процедура выделения минеральных компонент	63
2.5.3. Контроль качества выделения минеральных компонент	64
2.6. Методика определения концентраций золота в ЖМО	67
2.6.1. Краткий обзор методик подготовки проб и анализа Au в горных породах и рудах	67
2.6.2. Технология подготовки проб к инструментальному анализу	69
2.6.3. Выбор методики определения золота в ЖМО	72
Глава 3. Железомарганцевые корки дальневосточных окраинных морей	76
3.1. Железомарганцевые корки Японского моря	76
3.1.1. Морфология и внутреннее строение железомарганцевых корок	77
3.1.2. Минеральный состав железомарганцевых корок Японского моря	81
3.1.3. Железомарганцевые корки вулкана Беляевского	83
3.1.4. Химический состав железомарганцевых корок Японского моря	105
3.2. Железомарганцевые корки Охотского моря	119
3.2.1. Морфология и внутреннее строение железомарганцевых корок Охотского моря	121
3.2.2. Минеральный состав железомарганцевых корок Охотского моря	128
3.4.2. Химический состав железомарганцевых корок Охотского моря	130
3.3. Железомарганцевые корки Берингова моря	143
3.3.1 Минеральный состав железомарганцевых корок Берингова моря	144
3.3.2. Химический состав железомарганцевых корок Берингова моря	146
3.4. Выводы	152
Глава 4 Железомарганцевые корки высокоширотных областей северной части Тихого океана	155
4.1. Железомарганцевые корки зон разломов и гайотов северного звена Императорского хребта	155
4.1.1. Геологическое положение	155
4.1.2. Морфология и строение железомарганцевых корок	157

4.1.3. Минеральный состав железомарганцевых корок	161
4.1.4. Химический состав железомарганцевых корок северной части Тихого океана	163
4.2. Железомарганцевая россыпь гайота Йомей	177
4.2.1. Геологическое положение	177
4.2.2. Характеристика россыпи	178
4.2.3. Минеральный и химический состав обломков ЖМО россыпи	179
4.2.4. Химический состав минеральных компонент	188
4.2.5. Происхождение россыпи гайота Йомей	195
Глава 5. Золото и ртуть в железомарганцевых корках северной Пацифики	198
5.1. Золотая минерализация в железомарганцевых корках	198
5.1.1. Золото в морской воде, осадках и породах Мирового океана	198
5.1.2. Формы нахождения и содержание золота в железомарганцевых корках северной части Тихого океана	199
5.1.3. Причины концентрации Аи в железомарганцевых корках	205
5.2. Геохимия ртути в железомарганцевых корках Тихого океана	208
Глава 6. Распределение химических элементов между основными минеральными компонентами	215
6.1. Распределение химических элементов по минеральным компонентам в железомарганцевых корках северной Пацифики	216
6.2 Распределение РЗЭ по минеральным компонентам железомарганцевых корок	238
Глава 7. Формирование железомарганцевых короксеверной Пацифики и перспективы практического использования	249
7.1. Закономерности локализации гидрогенных железомарганцевых корок	249
7.2. Возраст железомарганцевых корок, этапы их накопления и скорости роста.	251
7.3. Отличительные особенности строения гидрогенных железомарганцевых корок северных широт Тихого океана	256
7.4. Перспективность железомарганцевых корок северной Пацифики	259
Заключение	264
Список литературы	268

Введение

Актуальность темы исследования. В настоящее время Россия ограничена собственной марганцевой ресурсной базой. Наиболее востребованные в экономике черные металлы (Mn, Cr, Ti), цветные металлы (Cu, Ni, Co, Pb, Mo, W, Sn, Sb), редкие и рассеянные металлы и полуметаллы (Zr,Ta, Nb, Be, Y, Sc, Li, Ge, Re, Bi, Cd, Se, Ga, Tl, Re, Sc, Hf), а также благородные металлы (Au, Ag и платиноиды) имеют ограниченные континентальные ресурсы (Бортников и др., 2016). Эти причины побуждают исследователей к поиску новых источников высокотехнологичных элементов. Одним из источников таких металлов, имеющих потенциальное практическое значение, являются морские железомарганцевые образования (ЖМО), среди которых наиболее ценными являются железомарганцевые конкреции (ЖМК) и кобальтбогатые железомарганцевые корки (КМК) (Кобальтбогатые руды..., 2002; Hein et al., 2013; 2015а; Petersen et al., 2016 и мн. др.). По запасам таких стратегических элементов, как Mn, Ni, Mo, Co, Bi, Y, Te, океанические руды не уступают, а порой существенно превосходят континентальные (Андреев и др., 2006; Hein et al., 2013).

С 2000 года были возобновлены геолого-разведочные работы в пределах российских разведочных районов в приэкваториальной части Тихого океана на ЖМК (рудная провинция Кларион-Клиппретон, ресурсный потенциал 580 млн т сухой руды) и КМК (Магеллановы горы, ресурсный потенциал 350 млн т рудной массы) (Андреев, Бабаева, 2014). Изучение рудных образований этих районов проводилось по стандартной методике определения концентраций главных рудных металлов (Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Mo) в валовых пробах. Однако сведения по содержанию редких и рассеянных элементов единичны. Строение и состав ЖМО на обширной части дна Тихого океана исследованы слабо, а в его северном сегменте практически не изучены (Petersen et al., 2016). Определение источников стратегических металлов в основных минеральных компонентах ЖМО помогут понять природу их образования и механизм накопления. Результаты исследований явятся основой для разработки технологий их извлечения из общей рудной массы.

Исследование вещественного состава ЖМО методом последовательного селективного извлечения элементов имеет научную значимость для расшифровки особенностей металлогенической зональности дна Тихого океана, ранее установленной отечественными и зарубежными исследователями (Страхов, 1968; Меро, 1969; Скорнякова, Андрущенко, 1976; Железо-марганцевые..., 1986; Батурин, 1986; Богданов и др., 1990; Батурин, 1993; Андреев, Аникеева, 1993; Андреев, 1994; Кобальтбогатые..., 2002; Мельников, 2005 и мн. др.). Такой подход позволит более корректно охарактеризовать факторы и механизмы накопления высокотехнологичных металлов в ЖМО и оценить их роль в повышении качества руды, поспособствует решению вопросов генезиса и

специфики состава ЖМО, предстоящему их освоению в пределах существующих заявочных участков России в Тихом океане, а также прогнозу и поиску новых областей распространения ЖМО, в частности КМК.

Степень исследования. Проведено разработанности темы комплексное морфологическое И минералого-геохимическое изучение железомарганцевых корок дальневосточных окраинных морей, северо-западной акватории Тихого океана, Курильской и Алеутской островодужных систем. Выполнен сравнительный анализ размещения, текстурных особенностей железомарганцевых корок, их минерального и химического состава (48 элементов, включая группу редких земель). На основе усовершенствованного с участием автора метода последовательного селективного извлечения металлов впервые установлена связь редких и редкоземельных элементов с основными минеральными компонентами железомарганцевых корок северной Пацифики, представляющими главные сорбенты металлов. Оценен вклад поступления аллотигенного материала как континентального, так и подводного гидротермального, определявших специфику железомарганцевых корок различных районов северной Пацифики. Установлено время и проведена оценка скоростей роста гидрогенных железомарганцевых корок. Это позволило увязать региональные различия рудной и редкометальной специализации корок с гидрохимическими параметрами морской воды в северном районе Тихого океана

Проанализирована связь периодов накопления, неотложения и дезинтеграции железомарганцевых корок с эпохами вулканотектонической активизации тихоокеанской литосферы, климатическими и гидрологическими событиями, которые влияли на размещение корок, скорости их образования, минеральный и химический состав. Выявлены индикаторы гидротермальной активности и вулканогенных источников вещества, обусловивших специфическую минералогию и накопление в железомарганцевых корках ряда рудных металлов (Au, Zn, Cu, Mo, Co, Cd, V, Hg) и других элементов в рассматриваемом регионе (Михайлик и др., 2014; 2018; 2023; Mikhailik et al., 2019).

Цели и задачи. Цель работы – изучить строение, состав и определить условия формирования железомарганцевых корок северной части Тихого океана и прилегающих дальневосточных окраинных морей, а также оценить перспективы их практического использования.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Выделить литотипы железомарганцевых корок на основе их текстурно-структурных и вещественных особенностей; провести их сравнение и оценить региональное разнообразие.

2. Изучить общий минеральный и химический состав литотипов железомарганцевых корок, а также определить концентрации элементов и выявить особенности их распределения в минеральных компонентах железомарганцевых корок.

3. Установить причины и факторы региональных различий состава основных литотипов железомарганцевых корок в изученных районах, влияние на их образование гидрологических, тектонических и вулканических событий.

4. Установить условия формирования железомарганцевых корок, а также оценить их редкометальную специализацию и перспективы практического использования.

Научная новизна Автором впервые изучены малоизвестные железомарганцевые корки высокоширотных областей Тихого океана: разломных зон Амлия, Рат и Стейлмейт, окаймляющих Алеутский глубоководный желоб, и гайотов северной части Императорского хребта (Детройт, Ханзей и Сьюзей). Выявлено наличие мощного «антрацитового» слоя с низким содержанием фосфора, а также установлена благороднометальная минерализация в корках гайота Детройт. Особенностью строения железомарганцевых корок северных областей является отсутствие «пористого» миоценового слоя, который повсеместно распространен в корках тропических областей Тихого океана. Это указывает на различные условия формирования корок в миоцене в пределах разных широт Тихого океана.

Прежние результаты изучения связи рудных (Mn, Fe, Cu, Co, Ni, Zn) и других химических элементов с аутигенной и аллотигенной составляющими ЖМК в экваториальной Пацифики (Железо-марганцевые..., 1986) получены по устаревшей методике, использующей обработку валовых проб органическими и/или минеральными реагентами, которые приводили к одновременному разрушению как марганцевых, так и железистых минералов, а также экстракции в эти вытяжки легкорастворимых форм элементов карбонатной фазы. Это не позволяло точной оценке спектра и содержания элементов, связанных с оксидами и гидроксидами Mn и Fe – основными сорбентами металлов в гидрогенных ЖМО. В отличие от предшественников, в данной работе использована усовершенствованная методика выделения и углубленного изучения отдельных минеральных компонент ЖМО (Михайлик и др., 2014; 2015; 2017; 2022; 2023).

При однотипном минеральном составе гидрогенных корок (вернадит) тропических и северных широт установлены значительные отличия в концентрации химических элементов, в их валовом и компонентном составе. Проведено доизучение вскрытой в 55-м рейсе НИС «Гломар Челленджер» (Initial reports..., 1977; Karpoff et al., 1980) 8.5 метровой гравийнощебневой рыхлой толщи ЖМО, которая идентифицирована как новый генетический тип океанских месторождений твердых полезных ископаемых – делювиальная петрогенная железомарганцевая россыпь ближнего сноса (Mikhailik et al., 2019б). Морфология фрагментов железомарганцевых корок в северной части Тихого океана указывает на разрушение основных корковых залежей, что при благоприятных ландшафтно-географических условиях может приводить к аккумуляции разрушенного железомарганцевого материала с формированием железомарганцевых океанских россыпей.

Наличие кондиционных по толщине и содержанию рудных элементов железомарганцевых корок в пределах гайотов и разломных зон северной Пацифики увеличивает перспективные площади распространения железомарганцевой минерализации, что может быть основанием для расширения работ по изучению этого вида сырья в пределах северной Пицифики.

Охарактеризованы распространение, геологическое положение, минеральный и химический состав гидрогенных и гидротермальных Fe-Mn корок в окраинно-морских и островодужных бассейнах, прилегающих к российской территории. Выявлены их металлогенетические различия и оценены возможности практического использования. Наблюдения автора показывают, что объемы гидрогенных железомарганцевых корок в дальневосточных окраинных морях и островных дугах могут быть также значительными.

Теоретическая и практическая значимость работы. Результатами данного исследования являются усовершенствованные и аргументированные теоретические положения и методы морских исследований глубоководных твердых полезных ископаемых Мирового океана. Совокупность этих результатов можно квалифицировать как научное направление, связанное с выявлением закономерностей распространения железомарганцевой минерализации в пределах северных областей Тихоокеанского региона, считавшихся ранее малоперспективными. Выполненные работы направлены на решение важной задачи - увеличение минерально-сырьевой базы России и обеспечение технологического суверенитета страны.

Обнаружение на подводных горах и гайотах северной Пацифики кондиционных гидрогенных железомарганцевых корок, по вещественному составу близких КМК гайотов Российского разведочного района в пределах Магеллановых гор, свидетельствует о перспективности международного сегмента северной части Тихого океана на данный вид минерального сырья. Результаты работы являются значимыми для Российской Федерации и могут быть использованы для дальнейшего экономического, социального, а также научного развития страны и Дальневосточного федерального округа в частности. Новые данные о вещественном составе Fe-Mn корок могут быть использованы при отработке промышленной технологии извлечения металлов и оценке перспектив железомарганцевого оруденения в изученных акваториях. Итоги проведенных исследований будут использованы для дополнения существующих представлений о морском железомарганцевом рудогенезе. Автором показано, что формирование валового вещественного состава железомарганцевых корок подводных гор и гайотов открытой части Тихого океана подвержено влиянию вулкано-тектонических активизаций Тихоокеанской плиты и зависит от географического положения подводной структуры, несущей железомарганцевое оруденение.

Методология и методы исследования. Пространственно-временной анализ размещения ЖМО, установление литотипов, минерального состава, содержания основных металлов и сопутствующих микроэлементов, а также широкое использование определений РЗЭ (редкоземельные элементы и иттрий) используются при расшифровке их генезиса, выявлении источников вещества, механизма формирования рудных корок. Используемый в работе метод последовательного селективного извлечения также продвигает решение общих вопросов генезиса ЖМО и позволяет выявить их специфичные свойства, определить факторы и механизм накопления в них ценных высокотехнологичных металлов. Он также может служить основой для разработки оптимальных технологий их извлечения из общей рудной массы. При освоении ЖМО в пределах уже существующих заявочных участков России в Тихом океане метод последовательного селективного извлечения микроэлементов может способствовать оценке качества руд, разработке оптимальных технологий их обогащения и извлечения из них металлов.

Образцы Fe-Mn корок проанализированы на современном оборудовании в Центре коллективного пользования Дальневосточного геологического института ДВО РАН. Из инструментальных методов наиболее широко использованы современные физико-химические методы исследования структуры и состава вещества – рентгеновская дифрактометрия, различные виды спектрометрии (ААС, ИСП-МС, ИК и др.), локального рентгеноспектрального анализа, разнотипной электронной (в том числе, SEM+EDS+WDS; SEM+FIB) и световой микроскопии и т.д. Это обусловило высокую достоверность полученной минералого-геохимической информации, в том числе на микронном уровне.

Особое внимание при диагностике микроэлементного состава анализируемых образцов уделено процедуре определения благородных элементов методами масс-спектрометрии с индуктивно-связанной атомно-абсорбционным плазмой. а также методом С электротермической атомизацией. Трудности, связанные с определением золота в ЖМО, обусловлены, в первую очередь, с его очень низкими концентрациями в большинстве образцов на фоне больших содержаний «матричных» элементов, способных давать интерференции на аналитических сигналах (Berezhnaya, Dubinin, 2017). В данном исследовании анализ выполнен на различных приборах (ИСП-МС и ИСП-АЭС), по усовершенствованным методикам химической подготовки проб для повышения точности определения. Так, для определения золота использовалась Методика № 237-С «Определение золота в горных породах, рудах и продуктах их переработки экстракционно-атомно-абсорбционным методом с органическими сульфидами», модифицированная для анализа ЖМО.

Определение макрокомпонентов, относящихся к стратегическим металлам, проведено методами ААС и ИСП-МС на приборах Shimadzu-6800 и iCap 7600 Duo по наработанным аналитическим схемам, используемым для анализа ЖМО в ЦКП ДВГИ ДВО РАН. Для анализа микроэлементов задействован ИСП-МС метод. Ранее нами были модифицированы существующие методики изучения как валового состава ЖМО, так и их отдельных минеральных компонент (Зарубина и др., 2014). Используемое оборудование: ИСП-АЭС спектрометр iCAP 6500 Duo (Thermo Scientific, США) и ИСП-МС спектрометр Agilent 7700х (Agilent Technologies, США).

Положения, выносимые на защиту

1. В пределах подводных гор и гайотов северного района дна Тихого океана залегают железомарганцевые корки толщиной более 100 мм, формирование которых осуществлялось за счет гидрогенного источника вещества. Их строение отличается от КМК Российского разведочного района наличием мощного "антрацитового" слоя с низкой концентрацией фосфора и отсутствием «пористого» миоценового слоя. Вариации в концентрации основных рудных элементов в составе корок зависят от интенсивности поставки аллотигенного материала.

2. В гидротермальных железомарганцевых корках большая часть редкоземельных элементов и иттрия содержится в аутигенной железистой составляющей. В корках открытой части северной Пацифики редкоземельные элементы и иттрий сорбируются марганцевыми оксидами и железистыми гидроксидами, а их концентрация зависит от соотношения моно- и бикарбонат ионов в морской воде.

3. Наличие наложенных кайнозойских вулканических конусов и куполов на вершинном плато юрско-меловых гайотов является следствием вулкано-тектонических активизаций Тихоокеанской плиты, которые нашли свое отражение в вещественном составе железомарганцевых корок, проявившемся в перераспределении кобальта, ванадия и кадмия по минеральным компонентам, а также аномально высокой концентрации ртути и присутствием золота.

4. Формирование железомарганцевых океанских россыпей, наиболее перспективного вида глубоководного твердого полезного ископаемого, а также присутствие мощных (более 100 мм) "антрацитовых" слоев и близость их вещественного состава с кобальтбогатыми железомарганцевыми корками Российского разведочного района (Магеллановы горы, Тихий океан) расширяют перспективы практического использования этого вида минерального сырья в северных областях Тихоокеанского региона.

Апробация работы. Исследования по теме диссертации выполнялись в рамках планов НИР ДВГИ ДВО РАН, проектов ДВО РАН, РФФИ (проекты № 16-35-00005, мол_а, 18-05-00436), РНФ (проекты №18-17-00015, 22-27-00079). Основные результаты и защищаемые положения диссертации докладывались автором на российских и международных конференциях, таких как Международная Школа по Морской Геологии (начиная с 2013 года), Underwater Mining Institute (2004, 2005, 2006, 2010), Underwater Mining Conference (2018, 2019), Minerals of the Ocean (2004, 2006, 2014, 2023), а также на многочисленных региональных конференциях, начиная с 2004 года.

Публикации. Основные результаты диссертации опубликованы в 32 статьях, 25 из них включены в Перечень ВАК, 7 публикаций в журналах, индексируемых в базах данных Web of Sciencr и/или Scopus, а также в более чем 50-ти тезисах докладов различных конференций.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, семи глав и заключения общим объемом 314 стр., 97 рис., 43 табл., списка литературы – 559 наименований.

Основное содержание работы составляют: Глава 1 - Состояние изученности железомарганцевых образований Мирового океана; Глава 2 – Методология и методы изучения железомарганцевых корок; Глава 3 – Железомарганцевые корки дальневосточных окраинных морей; Глава 4 - Железомарганцевые корки высокоширотных областей северной части Тихого океана; Глава 5 – Золото и ртуть в железомарганцевых корках северной Пацифики; Глава 6 - Распределение элементов между основными минеральными компонентами; Глава 7 - Формирование железомарганцевых корок северной Пацифики и перспективы практического использования.

Благодарности. Автор благодарен в первую очередь тем, кто стоял у истоков изучения процессов океанского рудогенеза в ДВГИ ДВО РАН. Это Е.В. Михайлик и Ю.Г. Волохин, которые на протяжении всего времени помогали в изучении вещественного состава и генезиса железомарганцевых корок.

Автор глубоко благодарен академику А.И. Ханчуку за поддержку тематики исследования, а также за ценные советы и наставления, которые позволили изложить полученный уникальный материал.

Плодотворные дискуссии с А.С. Астаховым, Н.В. Астаховой, О.Н. Колесник, А.Н. Деркачевым, П.Я. Тищенко, В.Т. Съединым (ТОИ ДВО РАН); А.В. Дубининым, Г.В. Новиковым, Г.Н. Батуриным (ИО РАН); Г.А. Черкашёвым, С.И. Андреевым, Н.П. Константиновой, Т.Е. Седышевой (ВНИИОкеангеология); М.Е. Мельниковым (АО «Южморгеология»); И.А. Вишневской (ИГМ СО РАН) были необходимым условием формирования собственной научной позиции автора.

За предоставленный каменный материал, который был использован в написании данной работы, автор выражает благодарность В.А. Рашидову и Д.П. Савельеву (ИВиС ДВО РАН), которые также принимали участие в обсуждении полученных результатов.

Железомарганцевые корки с РЗ Амлия Рат и Стейлмейт, а также гайотов Детройт, Ханзей и Сьюзей были драгированны в ходе экспедиции нис "Sonne" So249 по проекту "Беринг", поддержанный ВМВF Германии.

Автор признателен John Firth и John Stroud (IODP Gulf Coast Repository), а также В.Б. Курносову и О.В. Чудаеву за содействие в получении образцов керна скважин 431 и 431A DSDP.

Автор чрезвычайно признателен всем научным сотрудникам и инженерному составу Центра коллективного пользования ДВГИ ДВО РАН, и, в особенности, М.Г. Блохину, В.В. Иванову, Н.Н. Баринову, Н.В. Зарубиной, а также Т.М. Михайлик, Ю.М. Ивановой, Н.В. Груде и Н.И. Екимовой за помощь в подготовке графического материала и оформлении текста диссертации и автореферата.

Глава 1. Состояние изученности железомарганцевых образований Мирового океана

1.1. Краткая история изучения железомарганцевых образований.

Одним из значительных открытий в морской геологии было обнаружение экспедицией на британском научно-исследовательском судне "Челленджер" (с 1873 по 1876 гг.) на дне Тихого океана большого количества черных гидратированных образований двуокиси марганца: железомарганцевых конкреций (ЖМК) и корок. В общем балансе изученных экспедицией глубоководных океанских осадков они имели подчиненное значение в связи с их относительно небольшим количеством. Позже, образцы ЖМК были подняты тралом и в Атлантическом океане в 160 милях к юго-западу от Канарских островов. Первые железомарганцевые корки установлены в Тихом океане на подводных горах Лайн (цитируется по Страхов и др., 1968; Батурин, 1986; 1993). Было установлено более широкое распространение разнообразных железомарганцевых образований (ЖМО) в пределах Тихого океана, и сделаны первые заключения об их приуроченности к определенным типам осадков и пород (Кронен, 1982).

Систематическое исследование железомарганцевых и других руд в Мировом океане началось лишь после 2-й мировой войны. Оно выявило огромный рудный потенциал океана, сопоставимый по некоторым показателям с рудоносностью континентального блока земной коры. Обнаружение в Тихом океане в районе о-ва Таити ЖМК с высоким содержанием Со (более 2%) и Ni (около 1%) побудило взглянуть на эти образования как на перспективное на эти металлы минеральное сырье (Меро, 1969). В СССР, с 1976 г. изучение ЖМК в Тихом, Атлантическом и Индийском океанах проводили организации Мингео СССР и институты Академии наук СССР. В проводимых в этот период морских экспедициях, картировались поля распространения ЖМК, делалось их минералого-химическое изучение и оценка ЖМК как комплексного минерального сырья. Были выделены крупные поля распространения конкреций в океанах (Железо-марганцевые..., 1976) и показана целесообразность сосредоточения работ на рудном поле Кларион-Клиппертон в Тихом океане при следующих характеристиках ЖМК: среднее содержание Мп 28-29%, Ni 1.2-1.3%, Cu 1.0-1.1%, Co 0.2%. На основании этих работ, решением Подготовительной комиссии ООН от 17.12.1987 г Советскому Союзу выделен участок дна площадью 75 000 км² в поле Кларион-Клиппертон для разведки и промышленной эксплуатации (Батурин, 1993; Андреев, 1994).

Железомарганцевые корки на подводных горах в этот период рассматривались как классические гидрогенные отложения, не имеющие практической ценности и представляющие только научный интерес; считалось, что они крепко прикреплены к субстрату, что технически значительно затрудняет их добычу. Этап интенсивного изучения Fe-Mn корок в мире начался в

1981 г. в связи с результатами, полученными международной экспедицией ученых из ФРГ и США на НИС "Зонне" в центральной части Тихого океана (Halbach et al., 1984). Ему предшествовал резкий рост цен на кобальтовую руду, обусловленный политическими причинами (Manheim, 1986), вследствие чего экономическое значение корок залегающих на подводных поднятиях (островершинных симаунтах, гайотах и подводных плато) было переоценено. Выяснилось, что по сравнению с ЖМК абиссальных котловин океанов, железомарганцевые корки представляют экономически в 3 раза более выгодный объект ввиду более высокого содержания в них кобальта (до 2.9%, в среднем 0.6%) (Manheim, 1986). Также установлено, что содержащие кобальт марганцевые корки (КМК) дополнительно содержат другие ценные металлы, такие как молибден, платину, редкоземельные элементы, что повышает ценность руд (Кобальтбогатые..., 2002). Потребности промышленности в кобальте в настоящее время значительно возрастают в связи с расширением сферы его использования в автомобильной, военной и космической промышленности, и нанотехнологиях.

В 2002 г. на международной конференции в Санкт-Петербурге, проходившей с 20 по 23 апреля, гидрогенные кобальт-марганцевые корки (КМК) были определены как первоочередной объект промышленного освоения в будущем. Этому предшествовал большой объем морских исследовательских работ, выполненных ранее (Авдонин и др. 2000; Железо-марганцевые..., 1986; Батурин, 1993; Богданов и др., 1990; Волков, 1977; Гайоты западной..., 1995; Кругляков и др., 1993), данные по геологической съемке гайотов Магеллановых гор в Тихом океане: Альба (МА-15), Федорова (МЖ-35) и Грамберга (МЖ-36), а также разведка ЖМО проведенная в период с 1986 по 1996 гг. организациями ВНИИОкеангеология (1986-1988) и ПГО «Дальморгеология» (1989-1996) МинГео СССР и Министерства природных ресурсов России. Изучению КМК посвящены и более поздние (с 2010 г.) морские экспедиции «Южморгеологии» на Магеллановых горах и фундаментальные труды российских (Мельников, 2005; Базилевская, 2007; Школьник и др., 2012; Авдонин и др., 2014), и зарубежных ученых (Hein et al., 2013; Banakar, 2010; McMurtry, 2019; Mizell, Hein, 2021). Данные научных исследований, наряду с результатами геологоразведочных работ, проводимых «Южморгеологией», позволили Министерству природных ресурсов и экологии РФ заключить 10 марта 2015 г. контракт с Международным органом по морскому дну, по которому планировались поисковые работы на КМК и их разработка (Контракт..., 2015).

Помимо гидрогенных КМК на подводных горах, в океане известен и иной тип ЖМО, связанный с проявлениями активного подводного вулканизма (Arrhenius, Bonatti, 1965; Bostrom, Petterson, 1966). Их генезис оставался спорным вопросом до 1970 г., когда М. Бендером и др. (Bender et al., 1971) была продемонстрирована карта скоростей

осадконакопления, на которой показано, что марганец и железо больше всего осаждаются вблизи спрединговых центров. На гидротермальную природу железомарганцевых осадков, выявленных на Восточно-Тихоокеанском поднятии, свидетельствуют аномально высокие температуры придонной воды в местах разгрузки гидротерм (Rona et al., 1975) и визуальные наблюдении самих горячих источников в рифтовых зонах ВТП (Corlise et al., 1979; Francheteau et al., 1979).

Специальные исследования эксгалятивно-гидротермальных процессов на дне океанов в нашей стране ведутся с 1972 г. Первоначально внимание ученых привлекали выходы термальных источников в Красном море и на Восточно-Тихоокеанском поднятии (ВТП). Теоретически, высокие темпы поступления железа и марганца в рифтовых зонах обосновывались высокими скоростями спрединга в океанической литосфере и глубоким в нее проникновением циркулирующих морских вод, выщелачивающих металлы (Лисицын и др., 1990). Позже, признаки гидротермальной активности были установлены и в областях с невысокими скоростями спрединга (гидротермы поля ТАГ в Атлантическом океане).

Исследования гидротермальных ЖМО в островодужных системах и окраинных морях активно стали проводиться с 1982 г. Небольшие глубины их залегания (500-1500 м), высокие содержания марганца (30-60%) при низком - железа (0.01-2%), значительные содержания молибдена (до 2100 г/т, Moorby et al.,1984), а также находки Сu и благородных металлов (Ag и Au) (Yuasa, Yokota, 1982) привлекают к ним внимание исследователей. Также установлено, что и задуговые гидротермальные ЖМО могут содержать до 2.24% Со (Pelleter et al., 2017). Еще одним перспективным объектом являются гидротермально-осадочные ЖМО связанные с внутриплитным базальтоидным вулканизмом (так называемыми «горячими» точками), которых была обнаружена никелевая специализация (2600 г/т Ni, Hein et al.,1996).

Интерес к современным гидротермальным железомарганцевым рудам океана постоянно возрастает, поскольку наблюдение над процессами рудообразования в естественных условиях позволяют корректировать представления о генезисе древних гидротермальных руд встречаемых на континентах.

1.2. Железомарганцевые конкреции: литотипы и минеральный состав.

Литотипы железомарганцевых конкреций. Еще в позапрошлом столетии исследователи железомарганцевых образований отметили характерные признаки - наличие полосчатости и концентрической слоистости и дали, по мнению Н.М. Страхова (Страхов и др., 1968), непревзойденное по глубине описание строения ЖМО и их высокохудожественные

иллюстрации. Последующие работы характеризовались, главным образом, констатацией признаков и группировкой их по типам. Так Р. Сорем (Sorem, 1967) выделил пять текстурноструктурных типов строения ЖМК: массивные, пятнистые, компактные, колончатые и слоистые. Н.С. Скорнякова (Железо-марганцевые..., 1986) обработав огромный материал по ЖМК Тихого океана, выделила семь типов структур: концентрически-слоистая, глобулярная, глобулярно-дендритовая, радиально-дендритовая, колломорфная и колломорфно-плойчатая.

Минеральный состав железомарганцевых конкреций. Первым фундаментальным исследованием, посвященным минералогии железомарганцевых конкреций, явились работы У. Бузера и А. Грюттера (Buser, Grutter, 1956). Авторы установили в конкрециях три минерала марганца: 10Å - манганат, 7Å - манганат и δ-MnO₂. В последующие годы были выполнены десятки работ, которые в принципе подтвердили эти результаты. По современным представлениям, 10Å - манганат, благодаря методам электронной микроскопии и в частности - микродифракции электронов, может быть представлен семью минералами: асболаном, бузеритом-I, бузеритом-II, тодорокитом, смешанослойными фазами асболан-бузерит-I обузерит-I – «дефектный литиофорит» (Чухров и др., 1989). 7Å манганат признан аналогом бёрнессита, установленного ранее во флювиогляциальных отложениях Шотландии (Jones, Milne, 1956). δ-MnO₂, признается самостоятельной минеральной фазой, которую предложено называть вернадитом (Чухров и др., 1979; Burns, et al., 1983).

Помимо этих основных минералов, в железомарганцевых образованиях присутствуют в подчиненном количестве пиролюзит, рамсделлит, нсутит, псиломелан, халькофанит, рансьеит, манганозит, манжироит (Железо-марганцевые..., 1976; 1986; Батурин, Дубинчук, 1989 и др.). Однако нередко преобладающая часть рудного вещества конкреций и корок представлена рентгеноаморфным материалом.

1.3. Железомарганцевые корки приэкваториальных областей Тихого океана

1.3.1. Условия залегания, строение рудных тел, субстрат и морфология корок.

Условия залегания и строение рудных тел. Многолетние геологоразведочные работы, выполненные отечественными геологами в международных водах, позволили выявить закономерности локализации и строение рудных тел КМК, которые залегают вдоль бровки гайотов на твердом субстрате в виде узких лентовидных полос по периметру плосковершинных подводных гор (Богданов и др., 1990; Андреев, 1993; Мельников и др., 1995; Кобальтбогатые.., 2002; Хершберг и др., 2002). Толщина КМК варьирует от пленок (доли мм) до 24-30 см, обычно составляя 3-10 см. Она максимальна на бровке и уменьшается как по направлению к плосковершинной части гайотов так вниз по склону, вплоть до исчезновения на глубинах более 3500 м. Плотность залегания КМК в рудном теле может варьировать от 55 до 130 кг/м², в зависимости от толщины корки.

Субстрат железомарганцевых корок. Всестороннее изучение субстрата корок имеет теоретическое значение, так как дает информацию о локализации, обстановке и условиях роста корок. К настоящему времени, работами большого коллектива исследователей описан субстрат железомарганцевых корок (Богданов и др., 1987; Батурин, 1993; Кобальтбогатые..., 2002; Мельников, 2005; Craig et al., 1982; Halbach et al., 1982; Aplin, Cronan, 1985; Hein et al., 19856; 1988; Koski et al., 1985, и др.). Этими же авторами оценена связь (*ассоциация*) корок с основными типами их субстрата; в убывающем порядке: вулканические брекчии, гиалокластиты, базальты, фосфориты, известняки, вулканические песчаники, алевроаргиллиты и кремни.

Также, авторы полагают, что тип субстрата зависит не только от места на самой подводной горе, где был взят образец, но также и от географического положения этой подводной горы. Например, породы, драгированные с Гавайского хребта, содержат больше базальтов и алевроаргиллитов, чем поднятые с гор Мидпацифик и островов Лайн. Корки, залегающие на субстрате фосфоритов и фосфатизированных известняков распространены на островах Лайн, хребте Неккер и плато Огасавара, чаще, чем на горах Мидпацифик. На подводных горах островных дуг корки чаще залегают на вулканомиктовых песчаниках. В задуговых бассейнах субстратом корок являются самые разнообразные виды пород, вплоть до гнейсов и слюдистых сланцев (Bolton et al., 1988), а также гранитоидов (Евланов и др., 1979).

Морфология железомарганцевых корок. Г.Н. Батурин и В.Т. Дубинчук (Батурин, Дубинчук, 1989) рассмотрев строение железомарганцевых корок, показали, что плотные рудные корки чаще грубослоистые, реже - тонко-параллельнослоистые или характеризуются столбчатым строением. Встречаются и рыхлые корки, имеющие сталагмитоподобное строение. Используя методы электронной микроскопии, они выявили в корках те же типы распределения рудного вещества, что и в конкрециях. Сопоставив различные классификации внутреннего строения железомарганцевых конкреций, они же пришли к выводу об отсутствии в настоящее время унифицированной и всеобъемлющей классификации внутреннего строения железомарганцевых образований.

Наиболее детально морфология КМК охарактеризована в работах М.Е. Мельникова (Мельников, 2005; Мельников, Плетнёв, 2013), проводившего геолого-разведочные работы и изучение КМК на Магеллановых горах, с целью закрепления перспективных участков за Россией. Ниже приводится строение КМК по данным этих авторов.

В нижней части КМК находится блестящий черный слой (рис.1-1, слой I-1), по внешнему напоминающий уголь-антрацит и потому называемый "антрацитовый" вилу или "антрацитовидный" (Halbach et al., 1982; Богданов и др., 1990; Кругляков и др., 1993), (рис. 1.1). Вещество на сколе обладает иссиня-черным цветом, алмазным блеском, раковистым изломом, чешуйчатой отдельностью. Слой характеризуется тонкослоистой или ультратонкослоистой текстурой, и тончайшей параллельной слоистостью. Особенностью его строения является наличие межслоевых и секущих фосфатных прожилков толщиной 0.01–0.3 мм, редко до 1–2 мм грязно-белого, желтоватого цвета, нередко заключающих в обиоморфной фосфатной массе фораминиферы и нанофоссилии. Очевидно, карбонатный осадок, подвергшийся биогенной фосфатизации, заполнял трещины усыхания в рудном материале железомарганцевых корок. Рудное вещество слоя В значительной степени подверглось диа-катагенетическому преобразованию; материал прочный, плотный.



Рис. 1.1. Строение образца железомарганцевой короки гайота Бутакова Магеллановых гор. Образец станции 39Д87-1 (Мельников, Плетнев, 2013).

Выше залегает слой пятнистых руд I-2 (рис. 1.1). По насыщенности фосфатным веществом, физическим свойствам и степени преобразования материала он сходен со слоем I-1.

Пятнистый облик обусловлен присутствием черных глобул железомарганцевых гидроксидов, включений плотного твердого фосфатного материала светло-серого или светло-бежевого цвета, которые заполняют интерстиции между столбчатыми выделениями рудного вещества. Преобладает столбчатая структура слоя. Контакт с подстилающим слоем I-1 постепенный, но иногда отчетливый и резкий; в некоторых образцах отмечаются угловые несогласия между слоями I-1 и I-2.

Выше по разрезу корки залегает слой II, имеющий радиально-столбчатое строение (см. рис. 1.1). Структура слоя столбчатая, контакт с нижележащим слоем I-2 четкий. Нередко между ними наблюдается угловое несогласие. Слой пестроокрашен: столбцы гидроксидов марганца и железа окрашены в черный цвет, а интерстиции между ними заполнены нерудным материалом желтовато-коричневого цвета различных оттенков. Столбцы ориентированы нормально к границе слоев, субпараллельны друг другу в верхней части слоя и ветвятся. Разрыва сплошности слоя не происходит из-за ветвления столбцов, а ближе к кровле столбцы смыкаются. Размеры пор и трещин в слое могут варьировать, как и степень заполнения их нерудным агрегатомом, чаще представленным глинистым материалом. Присутствует песчаногравийная примесь обломков пород, зерна минералов и микрофаунистические остатки. В основании слоя нередко отмечаются макровключения карбонатно-глинистого или карбонатнофосфатного материала. Иногда в основании выделяются две-три зоны, отличающиеся деталями строения. Вещество слоя не подвергалось существенным постседиментационным преобразованиям.

Завершает разрез КМК слой III (см. рис. 1.1). Он наиболее изменчив по толщине и внешнему облику, но однороден по вещественному составу. Чаще, слой обладает массивной текстурой, черным цветом с буроватым оттенком. Окраска обусловлена тонко распылёнными среди черных гидроксидов железа и марганца тонких частиц охристого цвета. Более крупные нерудные включения отсутствуют. Характерно плотное строение, но отмечаются и пористые участки, когда промежутки между столбцами железомарганцевого вещества достаточно велики. В этих случаях, высокое присутствие пор создает вид "сухаристой" корки. Такие корки чаще находятся на поверхностях отрицательных форм мезорельефа. В кровле слоя III нередко наблюдается сочетание столбчатости и ламинарной слоистости, что создаёт общий вид спутанноволокнистой структуры. Контакт слоя III со слоем II может быть очень резким или постепенным. Иногда из общего разреза железомарганцевой корки слой II выпадает и тогда контакт между слоями I-1, I-2 и III четкий, резкий и ровный.

В некоторых образцах КМК присутствуют и фрагменты реликтового рудного слоя (R), подстилающего базальный слой I-1. Чаще слой R обладает мозаично-блоковой текстурой.

Строение этого реликтового слоя блочное, с блоками, смещенными друг относительно друга. В блоках устанавливаются столбчатые, тонкослоистые и фестончатые структуры распределения рудного вещества. Слой насыщен нерудным материалом, преимущественно фосфатного состава. Присутствуют прослои толщиной 5–8 мм, межслоевые и секущие прожилки, заполненные фосфатами или глинистым веществом, а также микровключения пелитоморфного вещества. Слой R встречен в поднятых драгированием образцов КМК не чаще, чем в 2–3% случаев. Следует отметить, что такое строение корок характерно и для других районов в тропических широтах Тихого океана, что указывает на единство процессов рудообразования на обширной площади приэкваториальной Пацифики.

1.3.2. Минеральный состав.

Исследователи железомарганцевых корок подчеркивали сходство их минерального состава с железомарганцевыми конкрециями (Morgenstein, 1972; Железо-марганцевые..., 1976), 70 которых идентифицировано свыше минералов (Батурин, Дубинчук, 1989: в Кобальтбогатые..., 2002). Однако есть существенные различия. Установлено, что в составе корок, кроме их рудной составляющей (оксидов и гидроксидов Mn и Fe) присутствуют биогенные компоненты (фрагменты скелетов планктонных и бентосных организмов), рудные минералы магматических пород субстрата, фосфаты, кластогенный материал терригенного и вулканогенного происхождения, аллотигенные и аутигенные глинистые минералы, и аутигенные цеолиты, которые во многом определяют региональные различия железомарганцевых корок.

Преобладающими минералами рудной основы корок океана являются железистый вернадит и марганцевый фероксигит. В качестве примесей встречаются 10Å слоистые, смешаннослойные (бузериты, асболаны) и туннельные (тодорокит, пиролюзит, романешит) образования. Отмечаются и другие гидроксиды марганца и железа - бёрнессит, гетит, ферригидрит, лепидокрокит. Примесь нерудных минералов составляют фосфаты, кварц, глинистые минералы, в меньшей степени, полевые шпаты, цеолиты, кальцит и другие (Мельников, 2005). Слои КМК тропических гайотов характеризуются устойчивым минеральным составом (табл. 1.1).

19

Таблица 1.1. Минеральный состав кобальтбогатых железомарганцевых корок С-3 Пацифики (по: Мельников, 2005, с дополнениями диссертанта)

	Число об-					
Слой	разцов в		Подчин	Прирадина		
	выборке	Основные	рудные	нерудные	примесные	
R	4	Асболан, «5Å-минерал» гётит	Вернадит, Мп-фероксигит, ферригидрит	Фосфат	Тодорокит, Кальцит, кварц	
I-1	72	Fe-Bepнадит Mn-фероксигит	Ферригидрит	Фосфат	Гетит, асболан, кальцит, кварц, полевые шпаты	
I-2	48	Fe-Bepнадит Mn-фероксигит	-	Фосфат	Гетит, ферригидрит, гематит, сидерит, кварц, кальцит	
II	83	Fe-Bepнадит Mn-фероксигит	-	Глинистые минералы, полевые шпаты	Ферригидрит, аптит, кварц, кальцит, гематит	
Ш	89	Fe-Bepнадит Mn-фероксигит	-	Кварц	Неустойчивый бузерит, гематит, гетит, ферригид- рит, кальцит, полевые шпаты	

Слои I-1 и I-2 характеризуются ассоциацией Fe-вернадит – Мп-фероксигит - апатит. В слое I-1 также присутствует ферригидрит. Минеральная ассоциация слоя II включает Feвернадит - Мп-фероксигит и комплекс нерудных минералов. В слое III устойчива ассоциация Fe-вернадит - Мп-фероксигит - кварц (Атлас..., 1990). Состав реликтового слоя в существенной степени иной. Основными рудообразующими являются асболан и вернадит, находящийся в подчиненном количестве. Постоянна примесь тодорокита. Преобладающий минерал железа - тонкодисперсный гетит. Фероксигит и ферригидрит находятся в подчиненном количестве. Фосфаты и карбонаты слагают нерудную часть. Резко отличающийся состав слоя R может указывать на его иную природу (Авдонин, Сергеева, 2003, Мельников, 2005).

При послойном исследовании КМК установлено, что асболан-бузерит, тодорокит, гётит чаще встречаются в нижней части разреза корок, в слое I-1 и в реликтовом слое R (Мельников, 2005). Присутствие этих минералов, вероятно, может быть указателем гидротермальной поставки вещества на ранних стадиях формирования корок, на рубеже позднего мела и палеоцена. Подобное установлено и при детальном электронно-микроскопическом исследовании КМК Канарских островов (Атлантический океан), где самые древние слои корок (*слой R*) также сложены этими минералами (Marino et al., 2019).

Минеральный состав железомарганцевых корок определялся взаимодействием процессов океанского седиментогенеза и диагенеза, в сочетании с воздействием биогенного фактора, а также влиянием вулканизма и подводной гидротермальной деятельности.

1.3.3. Химический состав.

Валовый химический состав. При изучении химического состава железомарганцевых корок, большинство исследователей концентрировали внимание на главных рудных металлах - марганце, железе, никеле, меди и кобальте, в качестве сопутствующих к ним относили - цинк, свинец, ванадий и молибден. Реже изучались нерудные, а также редкие и рассеянные элементы.

В целом закономерности химического состава КМК имеют общие черты с ЖМК. Д. Меро (Меро, 1969) первым заметил, что при существенных различиях значений химического состава отдельных образцов конкреций, их средние величины близки и выдерживаются на значительных площадях дна океана. Это же было отмечено при изучении химического состава КМК экваториальной области Тихого океана (Toht, 1982; Hein et al., 1987; Manheim, Lane-Bostwick; 1990 Мельников, 2005). Вариация содержаний основных рудных металлов для Центральной части Тихого океана, где значения меняются между 20-30% для марганца, 15-20% - железа, 0.5-1.1% - кобальта, 0.3-0.75% - никеля, 0.05-0.15% - меди. По периферии Тихого океана главные рудные металлы разбавляются за счет значительной примеси обломочных минералов, увеличивающих количество нерудных элементов (Hein et al., 1987; Manhelm, Lane-Bostwick, 1990) и как следствие это приводит к понижениям концентрациям марганца и ассоциирующихся с ним кобальта, никеля и других элементов.

Наиболее полно по химическому составу изучены разрезы корок Магеллановых гор (Мельников, Плетнёв, 2013). Эти данные сведены в таблице 1.2.

	Состав слоев корок														
Элемент		Слой I-1	_		Слой I-2	2		Слой II	_	Слой III					
	С	V	n	С	V	n	С	V	n	С	V	n			
Fe	12.40	22	89	11.17	26	106	17.10	14	131	17.69	10	139			
Mn	21.95	15	89	17.96	20	107	22.35	13	131	23.67	13	140			
Co	0.41	23	89	0.32	31	107	0.52	24	131	0.65	24	140			
Ni	0.42	29	89	0.45	31	107	0.50	22	131	0.47	22	140			
Cu	0.117	31	88	0.143	27	107	0.168	27	131	0.103	45	140			
Р	3.03	38	84	4.25	47	97	0.7	74	123	0.53	65	128			
Мо	0.065	16	18	0.046	26	21	0.046	21	43	0.050	20	59			
Ti	0.47	66	37	0.45	56	51	1.09	17	60	1.06	18	64			
Zn	0.073	22	22	0.064	23	21	0.071	13	37	0.063	25	38			
Pb	0.184	22	22	0.105	36	21	0.122	16	37	0.150	16	38			
Mn/Fe	1.85	26	89	1.68	25	106	1.35	25	130	1.34	19	139			

Таблица 1.2. Химический состав слоев КМК Магеллановых гор

Примечание. С - среднее содержание, %, V - коэффициент вариаций, %, n - выборка.

Общая информация о концентрации химических элементов в ЖМО различных областей Мирового океана сведены в работе Дж. Р. Хейна с соавторами (Hein et al., 2013), которые приведены в таблице 1.3. В отечественной литературе данные по содержаниям элементов в КМК сведенены в монографии «Кобальтбогатые руды Мирового океана» (2002) под редакцией С.И. Андреева. Приведенные данные по концентрациям элементов основаны на более обширной выборке, чем результаты, представленные в работе Дж. Р. Хейна (2013). Но они показывают очень близкие значения с разностью примерно в 10% по содержаниям основных металлов. Это подтверждает вывод о близком химическом составе КМК, формирующихся на значительных площадях океанического ложа.

Таблица 1.3. Концентрации элементов в железомарганцевых корках и конкрециях из различных областей Мирового океана (Hein et al., 2013).

Элемент	Атланти- ческий Океан (корки)		Индий- ский Океан (корки)		Тихий Океан, продукти- вная область		Тихий Океан, непродукти- вная область		Южная часть Тихого океана (корки)		Кларион- Клиппертон (конкреции)		Котловина Перу (конкреции)	Индий Оке (конкре	ский ан еции)
	средне	Ν	средн	Ν	средне	Ν	среднее	Ν	среднее	Ν	средне	Ν	среднее	среднее	Ν
Fe (%)	20.9	43	22.3	23	16.8	368	22.5	70	18.1	286	6.16	66	6.12	7.14	1135
Mn	14.5	43	17.0	23	22.8	368	23.4	70	21.7	321	28.4	66	34.2	24.4	1135
Si	5.21	43	6.82	23	4.04	309	5.88	70	4.75	255	6.55	12	4.82	10.02	36
Al	2.20	43	1.83	23	1.01	357	1.80	69	1.28	241	2.36	65	1.50	2.92	49
Mg	1.58	43	1.25	23	1.10	334	1.37	70	1.32	192	1.89	66	1.71	1.99	53
Ca	4.03	43	2.27	23	4.03	334	2.54	70	3.53	256	1.70	66	1.82	1.67	53
Na	1.26	43	1.55	23	1.63	309	1.98	70	1.52	88	1.99	66	2.65	1.86	38
Κ	0.54	43	0.63	23	0.54	309	0.78	70	0.63	156	0.99	66	0.81	1.14	49
Ti	0.92	43	0.88	23	1.16	351	1.01	70	1.12	230	0.32	66	0.16	0.42	53
Р	0.75	43	0.38	23	0.97	334	0.95	70	0.78	265	0.21	66	0.15	0.17	46
Ад (г/т)	0.20	18	0.37	9	0.1	4	1.5	9	0.97	13	0.17	12	0.05	-	-
As	308	42	207	19	389	334	257	66	287	84	67	12	65	150	3
Au (мг/т)	6.0	2	21	2	55	13	25	21	33	38	4.5	9	-	-	-
В (г/т)	257	13	287	10	178	43	302	40	197	40	-	-	-	-	-
Ba	1556	43	1533	23	1938	334	2267	70	1705	143	3500	66	3158	1708	42
Be	9.0	43	6.9	23	5.9	49	7.4	43	5.4	59	1.9	12	1.4	-	-
Bi	19	38	30	22	42	40	31	41	22	46	8.8	12	3.3	-	-
Br	36	10	54	6	28	34	29	36	30	72	-	-	-	-	-
Cd	4.1	34	3.5	18	3.6	291	3.7	66	4.1	62	16	12	19	18	3
Co	3608	43	3291	23	6655	368	3733	70	6167	321	2098	66	475	1111	1124
Cr	47	40	22	18	28	278	30	63	35	79	17	12	16	18	3
Cs	-	-	5.0	1	3.7	1	5.8	20	1.9	18	1.5	61	0.78	0.99	3
Cu	861	43	1105	23	982	368	1074	70	1082	321	10714	66	5988	10406	1124
Ga	15	39	16	23	18	39	18	35	29	27	36	12	32	-	-
Ge	0.66	18	0.64	9	-	-	15	8	2.4	11	-	-	0.60	-	-
Hf	8.7	30	9.8	15	9.2	49	6.9	30	9.1	81	4.7	66	4.7	14	3
Нд (мг/т)	86	37	38	18	9.3	12	28	37	32	33	18	3	16	-	-
In (г/т)	0.18	19	0.26	10	0.60	7	0.79	12	0.87	6	0.27	12	0.08	-	-

Продолжение таблицы 1.3

													продолнон		цы 1.0
Li	33	42	8.3	22	3.3	38	7.3	41	3.5	36	131	66	311	110	38
Mo	409	43	392	23	463	334	516	70	418	67	590	66	547	600	38
Nb	51	43	61	23	54	49	50	42	59	46	22	66	13	98	3
Ni	2581	43	2563	23	4216	368	3495	70	4643	321	13002	66	13008	11010	1124
Pb	1238	43	1371	23	1636	332	1470	70	1057	113	338	66	121	731	38
Rb	15	24	16	17	14	18	15	33	11	27	23	66	12	70	3
Sb	51	30	40	15	41	49	52	34	35	73	41	12	61	50	3
Sc	16	43	13	23	7.0	49	11	43	9.3	82	11	66	7.6	25	3
Se	0.44	10	1.7	10	2.8	6	13	23	5.1	14	0.72	12	0.50	-	-
Sn	8.3	28	9.7	17	13	16	9.0	18	11	34	5.3	12	0.90	-	-
Sr	1262	43	1201	23	1513	309	1608	70	1483	67	645	66	687	709	53
Та	1.3	17	0.91	10	1.2	8	3.1	28	1.2	47	0.33	66	0.23	1.8	3
Те	43	37	31	22	60	49	30	33	38	38	3.6	66	1.7	40	3
Tl	104	38	95	22	160	40	123	41	154	46	199	12	129	347	3
Th	52	42	56	18	12	46	36	39	15	67	15	66	6.9	76	3
U	11	35	10	18	12	44	13	37	12	67	4.2	66	4.4	16	3
V	849	43	634	23	642	334	679	70	660	177	445	66	431	497	16
W	79	35	80	18	89	42	87	37	97	56	62	66	75	92	3
Y	181	43	178	23	222	300	190	62	177	49	96	66	69	108	38
Zn	614	43	531	23	669	331	673	70	698	181	1366	66	1845	1207	692
Zr	362	38	535	22	559	49	724	41	754	46	307	66	325	752	3
La	272	42	290	21	338	89	320	45	204	75	114	66	68	129	50
Ce	1392	42	1469	21	1311	89	1360	45	818	75	284	66	110	486	24
Pr	63.8	20	66.2	12	61.0	89	61.2	40	40.8	31	33.4	66	14.1	33.0	37
Nd	243	42	259	21	255	89	275	45	184	67	140	66	63	146	50
Sm	55.5	20	60.8	12	51.3	89	56.8	40	38.1	67	34.0	66	14.0	32.4	50
Eu	11.5	42	12.5	21	12.4	89	13.7	45	17.5	75	8.03	66	3.87	7.83	46
Gd	57.9	20	67.2	12	55.8	89	66.3	40	43.9	31	31.8	66	15.6	32.0	24
Tb	9.17	20	9.99	12	8.73	88	9.55	40	5.98	53	4.98	66	2.52	5.00	37
Dy	47.1	20	55.6	12	59.2	89	56.0	40	40.7	30	28.5	66	15.8	26.5	46
Но	9.61	41	10.6	13	10.9	88	10.8	43	8.45	17	5.35	66	3.42	4.92	46
Er	28.0	20	29.3	12	30.9	89	31.3	40	26.5	31	14.6	66	9.80	12.9	24
Tm	3.91	20	4.03	12	4.54	88	4.26	40	3.60	17	2.11	66	1.49	2.00	11
Yb	23.9	42	24.8	21	28.5	89	28.3	45	21.9	75	13.7	66	10.3	11.8	46
Lu	3.74	20	4.05	12	4.30	46	4.02	28	3.33	75	2.05	66	1.61	1.93	50
Ir (мг/т)	5	2	7	5	12	62	5	21	2	3	2	11	-	-	-
Os	2	1	4	3	2	6	8	1	3	1	-	-	-	-	-
Pd	6	2	15	6	4	60	4	23	7	14	8	12	-		-
Pt	567	2	211	6	477	66	228	24	465	15	128	12	40		-
Rh	37	2	20	6	24	65	15	24	33	15	9	12	-		-
Ru	18	2	20	6	18	64	16	24	13	6	12	12	-	26 -	-

Примечание: N - количество определений; «-» - нет данных

1.3.4. Содержание редкоземельных элементов.

В последние десятилетия большое внимание уделяется изучению редкоземельных элементов (РЗЭ) и иттрия в железомарганцевых образованиях, т. к. их распределение с большой долей

вероятности указывает на способ поставки вещества при формировании ЖМО (Bau et al., 1996; Koscinsky et al., 1997; Kuhn et al., 1998; Mills et al., 2001; Стрекопытов и др., 2005; Дубинин, 2006; Дубинин и др., 2008; 2017; Дубинин, Свальнов, 2013; Bau, Koscinsky, 2009; Prakash et al., 2012; Bau et al., 2014). Это в первую очередь отражено в поведении Се и Eu, которые могут менять степень окисления, являясь индикаторами окислительно-восстановительных условий (Bau, Dulski, 1995; Bau et al., 1996; Bau, 1999; Koscinsky et al., 1997; Mills et al., 1995; Mills et al., 2001; Kunh et al, 1998; Стрекопытов и др., 2005; Дубинин, Свальнов, 2003; Дубинин 2006). Более того, иттрий, который рассматривается как геохимический двойник РЗЭ (Bau, 1995), также является индикатором процессов рудообразования. Для сравнения содержаний редкоземельных элементов и иттрия (РЗЭ) в природных объектах и выяснения причин их отличий используются нормировка их содержания, которая представляет отношения содержаний в исследуемом материале к таковым в избранных стандартах: метеорите-хондрите или в протерозойских глинистых сланцах (североамериканском NASC или австралийском PAAS) (Дубинин, 2006).

Редкоземельные элементы, обладающие близкими химическими свойствами, подразделяются по атомному весу на подгруппы: легкие (цериевый ряд) РЗЭ - La-Eu и тяжелые (иттриевые) РЗЭ - Gd-Lu. В условиях дефицита терригенного материала для РЗЭ отмечается дифференциация их состава в океанской воде. Легкие РЗЭ, особенно La, присутствуют в морской воде, в основном, в ионной форме. По мере утяжеления (уменьшения ионного радиуса) возрастает способность РЗЭ к образованию комплексных соединений, что приводит к накоплению тяжелых РЗЭ в более глубоких горизонтах океана (Дубинин, 2006; Piepgras, Jacobsen, 1992; Nozaki et al., 1999).

В различных типах Fe-Mn образований аномально высокими значениями обладает Ce, средние содержания которого почти на порядок превышают все остальные элементы этой группы. В среднем на долю Ce приходится около 80%, от массы РЗЭ в составе корок или конкреций. Содержания большинства РЗЭ в гидрогенных КМК выше, чем в глубоководных ЖМК и гидротермальных образованиях (Дубинин, 2006).

Церий и остальные РЗЭ в водной толще океана ведут себя по-разному. Церий в результате окисления преимущественного переходит во взвесь и формирует в океанской воде отрицательную цериевую аномалию, которая рассчитывается как отношение нормированного значения церия к нормированной полусумме соседних элементов. Положительная цериевая аномалия в составе РЗЭ взвеси наследуется гидрогенными Fe-Mn корками и конкрециями (Дубинин, 2006).

Максимальные концентрации Се наблюдаются в интервале глубин 100-250 м и уменьшаются с глубиной. Концентрация остальных РЗЭ увеличивается с ее нарастанием. Корковые и конкреционные руды имеют положительную Се аномалию и обычно обогащены

легкими РЗЭ относительно сланца (PAAS – постархейский австралийский сланец) (Bau et al., 1996; Koschinsky et al., 1997; Mills et al., 2001; Kunh et al, 1998; Дубинин 2006). Положительная цериевая аномалия в данном случае является отражением процесса окисления церия в поверхностных водах океана и накопления его во взвеси ниже слоя кислородного минимума (Alibo, Nozaki, 1999). Глубина океана является очень важным, но не единственным фактором, определяющим не только распределение и состав РЗЭ, но и весь процесс железомарганцевого образования (Андреев, 1994). Зависимость содержаний различных групп РЗЭ от глубины океана свидетельствует о том, что их аккумуляция контролируется, по существу, факторами, общими для гидрогенных оксигидроксидных железомарганцевых руд. Церий окисляется в сходных условиях с марганцем и кобальтом и поэтому в кобальтбогатых корках он стоит в одном ряду с типично марганцевой ассоциации (Moffet, 1994), остальные гидрогенными элементами РЗЭ связываются с Fe (Дубинин, 2006). Это же прослеживается и в гидротермальных образованиях, которые обеднены РЗЭ (Fitzgerald, Gillis, 2006).

Гидротермальные гидроксиды Fe характеризуются отрицательной Ce аномалией и дефицитом легких РЗЭ (Bau et al., 2014). Такие составы РЗЭ характерны для металлоносных осадков (Mills et al., 1993), связанных с ними конкреций (Дубинин, 1996), быстрорастущих Mn корок (Clauer et al., 1984), которые распространены вокруг гидротермальных источников в океане.

Европий, с его низкими концентрациями в гидрогенных корковых рудах, является чутким индикатором вклада эндогенного фактора в образование оксидных руд океана. В корках гидротермального генезиса всегда отмечаются повышенные концентрации Eu (Mills et al., 2001). Резко выраженная положительная Eu аномалия (Eu/Eu*=Eusn/((Smsn*0.5)+(Gdsn*0.5)), sn -РЗЭ нормализованы по PAAS) отражает значения наличие источника В виде высокотемпературных гидротермальных флюидов, в которых также установлена положительная европиевая аномалия (Дубинин, 2006; Douvill et al., 2005; Bau et al., 2014). Отрицательная европиевая аномалия может свидетельствовать об осаждении марганцевых гидроксидов из диагенетических растворов (поровых вод) (Usui et al., 1997). Низкое валовое содержание РЗЭ и отрицательная цериевая аномалия могут указывать на быстрое осаждение марганцевых оксидов из низкотемпературных гидротерм или на наличие субокислительного диагенеза осадков (Usui et al., 1997).

Как известно, РЗЭ собственных минеральных фаз в железомарганцевых образованиях не образуют (Baturin et al., 2006; Дубинин, 2006). Как и другие рудные фазы (Ni, Cu, Co), они сорбируются из морской воды Fe-Mn оксигидроксидами. Тяжелые РЗЭ сорбируются в основном Fe-гидроксидами, легкие РЗЭ - Mn-оксигидроксидами (Кобальтбогатые..., 2002).

Таким образом, аккумуляция РЗЭ фиксирует основные изменения физико-химических параметров среды и природных процессов, приводящих к формированию железомарганцевых образований океана. Особенности распределения и состава РЗЭ указывают на источники поступления вещества. Обогащенность железомарганцевых образований редкоземельными элементами (особенно Се) может говорить о возможном поступлении РЗЭ из океанической воды наряду с другими полезными компонентами в ходе соосаждения гидроксидов Mn и Fe. Этот процесс особенно четко проявлен при отложениях кобальтбогатых корок на скальных выходах подводных гор и гайотов. Селективное накопление Се и других РЗЭ на различных компонентах Fe-Mn матрицы может являться не просто интересным геохимическим феноменом, а учитываться при экономической оценке железомарганцевых руд океана в качестве попутных полезных компонентов.

1.3.5. Химический состав минеральных компонент.

Большая часть исследований химического состава выполнена при изучении валовых проб ЖМО (Батурин, 1993; Hein et al., 2013 и мн. другие). Как известно, ЖМО состоят из четырех минеральных компонент, представленных взаимопрорастающими оксидами марганца (MnO₂) и гидроксидами железа (FeOOH), а также карбонатной и остаточной алюмосиликатной (Koschinsky, Halbach, 1995). В настоящее время объем выполненных работы по изучению отдельных минеральных компонент ЖМО во много раз меньше, чем количество анализов валового вещественного состава ЖМО. Наиболее информативными, указывающими на источник вещества, являются марганцевая и железистая аутигенные составляющие - основные концентраторы химических элементов. Данная методика изучения распределения химических элементов более информативна по сравнению со статистическими методами и факторным анализом (Koschinsky, Hein, 2003).

Согласно электрохимической модели образования гидрогенных железомарганцевых корок, оксиды марганца имеют отрицательный поверхностный заряд, а гидроксиды железа - положительный или нейтральный (Koschinsky, Hein, 2003). Поэтому первые будут сорбировать ионы и комплексы металлов, имеющих положительный заряд в морской воде, а вторые – отрицательные и/или нейтральные. На основании форм нахождения химических элементов в морской воде (Turner et al., 1981; Byrne et al., 1988; Li, 1991, Donat, Bruland, 1995; Byrne, 2002) было выделено шесть групп. Первая представлена щелочными и щелочноземельными элементами, которые в морской воде присутствуют преимущественно (> 85%) в виде свободных катионов (заряд +1 или +2) и ведут себя консервативно в толще океанической воды, имея длительное время пребывания. Вторая группа включает Mn, Co, Zn, Ni и Tl, которые преобладают в виде гидратированных катионов, и у них в меньшей степени наблюдается комплексообразование с хлором, гидроксидной группой, а также с карбонатом.

третьей группы, Y, Pb, Cu и U, представляют собой преимущественно карбонатные комплексы, но они (за исключением U) также могут присутствовать в небольших количествах в виде лабильных комплексов катионных частиц. По данным (Byrne, 2002) редкоземельные элементы в морской воде присутствуют в виде моно- и дикарбонат ионов. Четвертая группа содержит небольшое количество элементов (Cd, Hg, а также Ag и Au), среди которых преобладают нейтральные или отрицательно заряженные хлорокомплексы, такие как $CdCl_2^0$ и $HgCl_4^{2^-}$. Группы 5 и 6 объединяют металлы интенсивно гидролизованные в морской воде, которые представляют собой нейтральные или отрицательно заряженные гидроксидные комплексы трех- и шестивалентных катионов (Sc, Ti, Fe, Zr, Nb, In, Sn, Sb, Te, Hf, Ta, Bi и Th) или оксианионы (V, Cr, As, Se, Mo и W) (Measureset al., 1984; Sadiq, 1990; Achterberg, Van den Berg, 1997).

Общие различия в распределении элементов в ЖМО различного генезиса и состава наглядно представлены на рис 1.2. Первая группа элементов (щелочные и щелочноземельные металлы) показывает распределение между карбонатной (I) и марганцевой (II) компонентами, в меньшей степени они ассоцируются с железистой (III) и остаточной (IV) составляющими. Барий проявляет большее сходство с элементами группы 2, (Mn, Co, Ni, Zn и Tl), чем с другими щелочноземельными металлами, поскольку около 80-90% этого элемента сосредоточено во фракции II. Элементы в составе карбонатных комплексов (Y, Pb, Cu, U) демонстрируют переменное распределение среди четырех минеральных фракций ЖМО; однако в нефосфатизированных гидрогенных корках они в большей степени связаны с гидроксидами железа. В железомарганцевых корках подвергшихся фосфатизации Y и Pb преобладают в остаточной компоненте (IV), по всей вероятности, связанные с фосфатами. Элементы четвертой группы (Hg, Cd и частично Tl) преимущественно связаны с марганцевой и железистой составляющими. Нейтральные или отрицательно заряженные гидроксидные комплексы металлов имеют более гомогенное распределение и связываются с компонентой III. Группа оксианионов также показывает преобладающую ассоциацию с гидроксидами железа. Незначительные количества V, Мо и Сг установлены в I, II и III фракциях. В гидротермальных образованиях количество этих металлов может быть значительным. Это связано с различными формами нахождения элементов в морской воде и гидротермальном флюиде (Koschinsky, Hein, 2003).

Для РЗЭ было установлено, что железомарганцевые оксигидроксиды являются их главными сорбентами в морской воде. Эти выводы были основаны на изучении окислительного извлечения растворенного Се марганцевыми оксидами, которое является причиной возникновения отрицательно аномалии Се в морской воде (Elderfield, 1988; Moffett, 1990), а

избирательность сорбции марганцевой и железистой компонентой не установлена. При более детальном исследовании (Haley et al., 2004) было предположено, что сорбция РЗЭ Мп оксидами в морской воде незначительна, а основными их сорбентами являются гидроксиды железа (Дубинин, 2006). Проведенная работа (Bau, Koshcinsky, 2009) по последовательному селективному извлечению редких земель из ЖМО дополнила экспериментальные исследования (Byrne, Kim, 1990; Koeppenkastrop, De Carlo, 1992; De Carlo et al., 1998; Bau, 1999; Kawabe et al., 1999a, 1999b; Ohta, Kawabe, 2000, 2001; Davranche et al., 2004, 2005, 2008; Verplanck et al., 2004; 2006a, 2006b, 2007) по их экстракции железомарганцевыми Ouinn et al., 2004. оксигидроксидами. На основании полученных данных показано, что происходит сорбция РЗЭ как марганцевой, так и железистой компонентой в гидрогенных корках центральной Пацифики (Bau, Koshcinsky, 2009). Такая же закономерность была установлена и для ЖМО Индийского океана (Prakash et al., 2012). Причиной тому является различное соотношение моно (CO_3^+) и дикарбонат (($(CO_3)_2^{-}$) ионов в морской воде, являющихся основными комплексами лантаноидов в этой среде, и зависящих от гидрохимических параметров морской воды (Halbach et al., 2014, 2015). Распределение РЗЭ между минеральными Ханчук и др. компонентами В гидротермальных корках связано с сорбцией основных ИХ форм нахождения В гидротермальном флюиде, представленных в большей степени галогенидами, которые ассоциируются с железистой компонентой (Prakash et al., 2012).

Проведенные исследования гидрогенных железомарганцевых корок Юго-Западного, Центрального и Карлсберг хребтов в Индийском океане показали наличие отрицательных цериевых аномалий в некоторых образцах. Это указывает на смешанный (гидрогенногидротермальный) тип ЖМО (Prakash et al., 2020). В независимости от того является ли генезис корки гидрогенным или смешанным распределение РЗЭ показывает, что 70–83% от общего их количества связаны с железистой компонентой, а 17–30% - с оксидами марганца. По литературным данным в гидротермальных разностях 90% общего количества РЗЭ связано только с железистой компонентой (Prakash et al., 2012). Гидрогенные корковые образования имеют иное распределение РЗЭ. В них может наблюдаться равное количество РЗЭ для оксидов марганца и гидроксидов железа (Prakash et al., 2012). Поэтому значительное распространение гидротермального железа вдоль хребтов, вероятно, служит дополнительным источником РЗЭ для железомарганцевых корок, формирующихся в их близости. Весомым подтверждением гидротермального вклада является наличие положительной иттриевой аномалии в Мп-оксидной компоненте (Prakash et al., 2012).



Рис. 1.2. Распределенин химических элементов по минеральным компонентам железомарганцевых корок различного генезиса (Koschinsky, Hein, 2003): CaCO₃ – легкорастворимая (карбонатная) компонента; MnO₂ – марагнцевая компонент а; FeOOH – железистая компонента; Al+Si – алюмосиликатная (остаточная) компонента.

1.4. Представления об условиях формировании железомарганцевых корок

При рассмотрении генезиса железомарганцевых корок должны решаться три основных вопроса: 1 - источник вещества для формирования; 2 - механизм транспортировки вещества к

поверхности осаждения (роста); 3- механизм (способ) осаждения или накопления рудного вещества.

1.4.1. Источники факторы, металлов И влияющие на их накопление в железомарганцевых корках. Известны следующие источники поступления металлов в океан: абразия берегов, эоловая поставка, ледовый разнос, континентальная речной сток, пирокластика, подводные гидротермы, космогенное вещество, и материал, привносимый флюидными потоками из недр Земли (Андреев, 1994). Рассматривается также способы поступления вещества при диагенезе раннее накопленных рыхлых осадков и гальмиролизе твердых пород (субстрата корок), слагающих вулканические подводные горы. Сток рек является главным источником вещества в океане (Балашов, Лисицын, 1968; Балашов, 1976). Однако до 90% поступающего вещества извлекается маргинальными фильтрами, то есть осаждается в районах впадения рек (эстуариях) в океан (Лисицын, 1978; Лисицын и др., 1985). Металлы, попадающие в океан с материалом ледового разноса, могут разноситься льдинами и айсбергами на значительные расстояния (до сороковых параллелей южной и северной широт) (Мельников и др., 1993). Обогащенность КМК марганцем, железом, кобальтом, а также медью и никелем соответствует ассоциации металлов в породах базальтового ряда (Смирнов, 1993), что косвенно свидетельствует в пользу поступлении этих металлов в океан из пород океанического фундамента (Мельников, 2005).

В настоящее распространено представление гидрогенной время, 0 природе железомарганцевых корок, растущих на твердом субстрате пород, слагающих подводные горы. В этом случае источником Mn и Fe (а также других металлов и редкоземельных элементов) признается морская вода, из которой путем осаждения (в связанном или растворенном состоянии) на геохимическом барьере вода/дно происходит отложение и накопление их гидроксидов (Страхов и др., 1968; Меро, 1969; Кобальтоносные..., 1988; Богданов и др., 1990; Батурин, 1993; Грамберг и др., 1995; Богданов и др., 1998; Кобальтбогатые..., 2002; Piper, Williamson, 1978; Hein et al., 1985a; LeSuave et al., 1985 и др). Особое значение в этой гипотезе придается наличию в водной толще океана на глубинах около 500-800 м зоны кислородного минимума (ЗКМ), связанной с активным окислением органического вещества, создающего субвосстановительную среду в придонных водах, способствующую концентрации растворённого Mn²⁺ в придонных водах. Ниже ЗКМ, при резкой смене восстановительных условий на окислительные, происходит окисление марганца и железа, и переход их в нерастворимые формы Mn^{4+} и Fe^{3+} . ведущее к ускоренному осаждению их гидроксидов и оксигидроксидов на поверхность дна (Landing, Bruland, 1980, Hein et al., 2000; Glasby et al., 2010; Mizell et al., 2019). На концентрирование металлов также влияет уровень лизоклина, различные глубины растворения карбонатных

скелетов планктонных организмов, преимущественно кокколитов и фораминифер (Андреев, 1993). В результате, вертикальная гидрохимическая зональность водной толщи в океане влияет на глубины отложения различных типов ЖМО (Андреев, 1993, Александров и др., 1995, Кобальтбогатые..., 2002).

Высказываются сомнения в том, что 3КМ определяет поступление дополнительных количеств марганца и других элементов, а количество растворенного в водной толще кислорода существенно влияет на окислительно-восстановительный потенциал и степень окисленности марганца (Школьник и др., 2012). Измерения, проведенные М.Ф. Стащуком (1988) в районе гайота Ламонт (подводные горы Маркус-Уэйк) показали, что минимальные концентрации кислорода отмечаются на глубинах от 1200–1800 до 3200–3800 м. Однако, это никак не сказалось как на степени окисленности марганца в придонной воде и в верхнем миллиметровом слойке КМК этого гайота. В Атлантическом океане также были изучены гидрогенные железомарганцевые корки, толщиной до 3 см, которые залегали на 250 м выше 3КМ (Benites et al., 2020). По вещественному составу, они отвечают типичным гидрогенным корковым образованиям Мирового океана

М.Е. Мельниковым (2005) и В.М. Юбко (2003) были выполнены расчеты по балансу вещества в корках С-З Пацифки. Итогом этих работ стал вывод, что гидрогенный источник металлов не может быть основным при формировании железомарганцевых гидроксидных Дополнительным источником металлов рассматриваются отложений подводных гор. гидротермальные флюиды, поступающие в придонную воду на границах литосферных плит, а также в районах «горячих» точек. Просачивание морской воды в магматические породы дна и её последующий разогрев до критических температур, их циркуляция в этих зонах по разломам и трещинам приводят к значительному выщелачиванию из дренируемых пород и выносу рудных элементов в океан (Лисицын и др., 1990; Лисицын и др., 1993; Чудаев, 1995; Богданов и др., 2006). Протяженность средино-океанических хребтов составляет около 70 000 км (Macdonald, 2019). Согласно данным базы «InterRidge» в настоящее время известно 721 геотермальное поле, из которых для 304 подтверждена гидротермальная активность, возможная активность предполагается для 362 полей, а 55 считаются не активными (древними). Количество вещества поставляемого в океанический резервуар может быть весьма значительным. Последние оценки показывают, что 9% от общего железа и 14% от общей массы меди в океан поставляется гидротермами (Sander, Koschinsky, 2011). Некоторые исследования показывают, что влияние эндогенного источника прослеживается в ЖМК разлома Сикейрос, а также в зоны Кларион-Клиппертон (Volokhin et al., 1995; Школьник и др., 2012; Михайлик и др., 2022), которое может составлять до 56%, а в КМК Магеллановых гор до 30% (Гайоты Западной..., 1995; Volokhin et al., 1995). Однако огромные расстояния от центров спрединга до

31

районов формирования наиболее продуктивных КМК обезличивают гидротермальный сигнал в морской воде, являющейся главным источником вещества для КМК, что ставит это предположение под сомнение.

Эмпирические данные распределения марганцевого модуля (Mn/Fe) для КМК подводных гор Маркус-Уэйк и Магеллановых показывают, что основная часть значений заключена в узком интервале от 1.0 до 2.0, а максимальные не превышают 4.0. При рассмотрении распределения значений модуля по слоям, после величины отношения 4.0–4.5 отмечается ряд малоамплитудных мод. Моды от 5.0 до 6.5, вероятно, коррелируются со значениями марганцевого модуля для конкреций абиссальных котловин. То есть, они могут объясняться приносом марганца из подстилающих осадков. Частота встречаемости таких проб от 4 до 8%. Пиковые значения находятся в интервале от 7.5 до 10.5, и достигают 19.5 на Магеллановых горах, что может быть объяснено фракционированием вещества в гидротермальном процессе. Доля таких значений составляет 4–8% (Мельников, 2005).

Основными продуктами гальмиролиза базальтов считаются Fe-смектит, палагонит, филлипсит и железомарганцевые оксигидроксиды (Курносов, 1986, Гайоты Западной..., 1995 и ссылки в этих работах), а известняков - гидроксиды марганца и железа, то есть та минеральная ассоциация, которая обычно наблюдается на контакте корок и подстилающих их пород субстрата (Мельников, 2005).

Оценку возможности поставки достаточного для формирования железомарганцевых корок количества металлов при гальмиролизе подстилающих коренных пород произвёл М.Е. Мельников (2005). Для обеспечения необходимого объема металлов для формирования 10 см корок, 1 мм базальтов должен выветриваться за период от 1,5 до 4,1 тыс. лет, а известняков от 0,6 до 1,1 тыс. лет. Однако это противоречит скоростям роста (1-10 мм/млн лет) гидрогенных корок гайотов, установленным изотопными исследованиями (Ling et al., 1997; Frank et al., 1999; Graham et al., 2004; Van de Flierdt et al., 2004; Klemm et al., 2005) и статистическими методами датирования (Manheim, Lane-Bostwick, 1988; Puteanus, Halbach, 1988; Kuhn et al., 1998).

Наиболее дискуссионным моментом при обсуждении формирования морских ЖМО является процесс перехода металлов из флюида в твердую фазу. Некоторые исследователи указывают, что осаждение марганца и железа происходит из придонного слоя морской воды ("ambient seawater"). Широко распространены представления о сорбции металлов поверхностью корок или конкреций (Железо-марганцевые..., 1986; Hein et al., 2013). То есть механизм осаждения основного материала корок связан с химизмом водной толщи. Для отложения оксида марганца из водной толщи необходимы определенные условия. Одним из них является

концентрация растворенного марганца в морской воде. Однако проведенные исследования показали, что морская вода глубоко не насыщена марганцем (от 1000 до 10000 раз в разных районах океана) (Савенко, 2004). Интенсивная поставка марганца прослеживается только в областях проявления подводной гидротермальной деятельности. Длительный (15-летний) эксперимент, проведенный в геодинамически активных и пассивных областях океана, показал, что независимо от геологической обстановки, глубины воды и различий окислительновосстановительного потенциала, осаждающееся в нормальной морской воде Fe-Mn вещество представляет Fe-вернадит (Usui et al., 2020).

Всё больше исследователей приходят к выводу о биогенном и/или хемобиогенном механизме накопления рудного вещества ЖМО в океане (Ehrlich, 1975; 1987; Arcuri, Ehrlich, 1977; Ghiorse, 1984; Chandramohan et al., 1987; Larsen et al., 1999; Wang et al., 2009a; Liao et al., 2011; Tully, Heidelberg, 2013 и ссылки в этих работах), склоняются к идее, которая возникла ещё в 1920-х годах (Butkevitch, 1928; Ehrlich, 2001). В свете последних исследований (Wang and Müller, 2009; Wang et al., 2009б) эти представления набирают все больше сторонников. Данная гипотеза опирается на ряд фактов: а - близости внутреннего строения корок и конкреций некоторым биогенным образованиям; б - присутствии ксеногенных (*аутигенных*) включений минералов, формирующихся в восстановленной среде в матрице окисленного рудного материала ЖМК и КМК; в - присутствие в корках и конкрециях специфических бактериальных структур; г - содержании различных фрагментов органического вещества в конкрециях.

Формирование ЖМО вследствие жизнедеятельности бактерий может сопровождаться присутствием в них повышенного количества органического вещества. Определения C_{opr} . в свежих пробах, проанализированных непосредственно в рейсе, показали, что в конкрециях его содержания составляют от 0.23 до 1.87% при среднем 0.81% (Мельников, 2005), что в 3–5 раз больше, чем в окружающих осадках (Шульга, 2018). В конкрециях обнаружены белки и углеводы. Содержание общего водорода колеблется от 1.69 до 2.78% и составляет в среднем 2.22%, а соотношение водорода и углерода соответствует высокомолекулярным соединениям. В не декарбонатизированных образцах ЖМО значения δ^{13} С колеблются в пределах от –5.6 до – 2.6‰, что может соответствовать вулканогенному углероду (δ^{13} С = около –5‰) или карбонатизации, показывают значения δ^{13} С от –22.1 до –26.2‰, что уверенно свидетельствует о биогенной природе углерода. Среди сорбированных газов обнаружены углекислый газ, азот и водород, отмечены метан и сероводород. Такой спектр характерен для процесса разложения белков (Марушкин и др., 1986; Пилипчук и др., 1987; Кругляков и др., 2000). Комплекс данных по распределению алканов в ЖМК позволил Н. А. Шульге (2018)

сделать вывод о том, что при формировании состава органического вещества в ЖМК рудной провинции Кларион-Клиппертон значительную роль играют специфические сообщества микроорганизмов, а также само органическое вещество, поступающее на дно пелагических областей.

Однако до сих пор остается открытым вопрос, применима ЛИ гипотеза биоминерализации к глубоководным КМК, образующихся с очень низкой скоростью. Микробные биопленки, тесно связанные с оксигидроксидами Fe (III) и Mn (IV), только что выпавшими из морской воды на поверхность свежего базальта, были интерпретированы как наиболее ранняя стадия образования Fe-Mn корки; однако исследование проводилось в условиях гидротермального воздействия на подводной горе Лоихи, Гавайи (Templeton et al., 2009). Этот факт не позволил авторам с уверенностью говорить об исключительности биоминерализации Fe-Mn корок, распространенных на различных типах субстрата в этом районе. В ЖМО были установлены как Мп-окисляющие, так и Мп-восстанавливающие бактерии, а также бактерии, не связанные с круговоротом Mn, (Ehrlich, 2001). Исследование РНК/ДНК (Wang et al. 2009б) подтверждают, что микробы, обнаруженные в конкрециях, являются окислителями марганца. Однако контролируют ли эти микробы процесс биоминерализации или являются пассивными по отношению к минерализации материала ЖМО на протяжении миллионов лет не ясно (Hein, Koschinsky, 2014).

Таким образом, влияние микроорганизмов на формирование морских ЖМО очевидно. Установлена связь между продуктивностью конкрекций и биопродуктивностью поверхностных вод океана (A geological model..., 2010). На данный момент известно, что бактерии играют важную, но не основополагающую роль в генезисе морских ЖМО. Б. Барнет и К. Нельсон (К.) (Burnet, Nealson, 1981) указывали, что бактерии, безусловно, присутствуют на поверхности конкреций, однако, равновероятно и то, что они продуцируют рудные слойки, и то, что они за счет них питаются.

1.4.2. Скорости роста и возраст железомарганцевых корок. Ещё одним важным и спорным вопросом является скорость роста ЖМО. Этому акценту уделено достаточно много исследований, которые обобщены в ряде фундаментальных и обзорных работ отечественных и зарубежных исследователей (Батурин, 1986; 1993; Железо-марагнцевые..., 1986; Мельников, 2005; Школьник и др., 2012; Hein et al., 2013).

Большинство данных по определению скоростей роста связано с использованием методов абсолютного датирования (Josso et al., 2019), с применение данных по изотопии 230 Th_{ex}/ 232 Th (до 1млн лет), и 10 Be/ 9 Be (до 10 млн лет) (Claude et al., 2005), а также осмия 187 Os/ 188 Os (Burton et al., 1999; Klemm et al., 2005; Peucker-Ehrenbrink, Ravizza, 2000). Были разработаны статистические

методы определения скоростей роста ЖМО, основанные на концентрации кобальта (кобальтовый хронометр), а также церия и празеодима (цериевый хронометр) (Manheim и Lane-Bostwick, 1988; Puteanus and Halbach, 1988; Kuhn et al., 1998

Ещё один из способов датирования - это палеомагнитный метод, который обеспечивает точную регистрацию перемагничивания, регистрируемого оксидами Fe и Ti в рудных слоях ЖМО (Линькова, Иванов, 1988; 1992; Crecelius et al., 1973; Joshima, Usui, 1998; Noguchi et al., 2017; Oda et al., 2016; Oda et al., 2011). Этот метод является наиболее точным подходом для определения возраста средне-верхне кайнозойских отложений, поскольку даты инверсий намагничивания хорошо определены для этого времени. А для ЖМО более раннего времени формирования его необходимо заверять методами абсолютного датирования (Josso et al., 2019).

Fe-Mn корки могут начать расти через миллионы лет после того, как был сформирован их субстрат. Следовательно, датирование субстрата не позволяет надежно определить время начала роста корки. Экстраполяция этих возрастов на подошвенный слой корок может привести к большим ошибкам из-за возможных изменений в темпах роста и перерывов.

Микропалеонтологический метод датировки, основан на определении состава кремневой и карбонатной микрофауны (Pulyaeva, Hein, 2010a; Pulyaeva, Hein, 2010б; Мельников, Плетнев, 2013; Плетнев и др., 2017), может показывать недостоверную картину из-за возможности переотложения ископаемых остатков.

Таким образом, из имеющихся данных по определению скорости роста океанских корок можно заключить, что длительное накопление рудного вещества доказано в большей степени. Общая медленная скорость образования руд, вероятно, соответствует медленному процессу металлов в придонный слой морской воды при различных процессах. Высокие поставки реальные скорости процесса осаждения руд, которые наблюдаются В условиях приконтинентального литогенеза, а также зонах с высокой биопродуктивнстью, могут объясняться участием в процессе бактериальных микроорганизмов. В целом скорости роста ЖМО могут зависеть от многих факторов, связанных с историей опускания подводных гор, тектоническим движением океанической литосферы, биопродуктивностью поверхностных вод, изменениями температурного градиента от экватора к полюсу, широтным и меридиональным перемешиванием океанских вод (Glasby et al., 2007).

1.4.3. Этапы формирования железомарганцевых корок. Парадокс скоростей может быть связан с многоэтапностью процесса накопления рудного вещества с существенными перерывами между этапами рудоотложения. Наличие таких перерывов доказано вполне надежно (Мельников, Пуляева, 1994, Пуляева, 1999, Мельников, 2005). Можно выделить, по
крайней мере, три продолжительных, в несколько миллионов лет, перерыва в процессе формирования корок (рис. 1.3.) - на рубеже мела и палеоцена, на рубеже нижнего и среднего палеоцена и в олигоцене. Существенную роль в предлагаемой концепции играют вулканотектонические активизации (Мельников, 2005). С одной стороны, они приводят к механической деструкции уже существующих корок или их химическому растворению, за счет изменения систем глубинных течений и химизма океанских вод (Басов, 1989). Эти периоды отражены наблюдаемыми в слоях корок деструктивными и эрозионными изменениями. Деструкция приводит и к образованию ядер - центров осаждения, на которых начинается формирование конкреций (Мельников, 2005). По мнению М.Е. Мельникова (2005) воздействие активизаций на рост корок заключается в кратковременной интенсивной поставке рудного вещества. В эти периоды диффузионный поток металлов к поверхностям роста ЖМО увеличивается, что быстрого роста, выраженных приводит к образованию структур В присутствии крупностолбчатой текстуры разреза корок. Затухание вулканической активности отражается в уменьшении столбцов, с последующим переходом в тонкослоистую текстуру.

Этапы формирования руд разделены значительными временными промежутками, в течение которых могут существенно изменяться физико-химические условия среды. Формирование корок является многоэтапным процессом, включающем, как наращивание рудной массы, так и её деструкция. Детальное изучение разреза КМК подводных гор и поднятий С-3 Пацифики (Мельников, Плетнев, 2013) свидетельствует о существовании не менее шести генераций рудного вещества: позднемеловой, позднепалеоценовой, позднепалеоценовой, средне-позднеэоценовой, миоценовой и плиоценчетвертичной (рис. 1.3.).

При синхронности отложения руд в разных частях корки строение и вещественный состав рудных образований подводных гор и гайотов отличается от конкреций абиссальных котловин. Очевидно, что главным фактором этих отличий являются обстановки и условия рудообразования. Корки залегают на твердом субстрате подводных гор, а конкреции в абиссальных котловинах в окружении рыхлых осадков, верхняя часть которых представлена гелеобразным активным слоем. За другие отличия, в частности геохимическую специализацию, может быть ответственна особенность районов, в которых формируются руды. Таким образом, рост ЖМО происходит многоэтапно, и ряд этапов прослеживается на больших площадях Тихого океана, обладая конкретными различиями в разных районах локализации, формируя при этом определённые рудные провинции.

система	отдел	ярус	индекс	Bo3pacr,	MJH.JICT	Мощность, см	характеристика
квар	отер		Q.	MALIA		• •	Плиоцен-четвертичный. Слой III
ая	плиоцен		N_{2} -0		2.0	2.0	Массивныи оолик, цвет черный с оурым оттенком, текстура столбчатая.
HOB	Н	верх.		6.	.0		Миоцен. Слой II. Пористый слой, пестроокрашен, текстура радиально-
eore	алоце	сред.	ľ	I		3.5	столбчатая. Заполнение интерстиций - неполное. Материал заполнения -
)H(IM	жин.		24	5.0 4.6		глинистый, карбонатно-глинистый
		рхний	8	inninninnin Inninninnin Inninninnin	8.0		Средний - верхний эоцен. Слой I-2. Слой пятнистого облика, пестроокрашен,
	н	ий ве	$\mathbf{P}_{2}^{2:2}$	I-2		3.5	текстура гиганто-столбчатая. Рудный материал - иссиня-черный. Фосфатный
	эоце	средн			8.0		материал заполнения интерстиций - серо- бежевый
вая	219.622	жний	-	50	0.0		Верхний палеоцен - нижний эоцен. Слой I-1. Облик слоя антрацитовилный цвет
ено	_	НИ	${}_{1}^{2}-\mathbf{P}_{2}$	₩ I-1 ₩ 53	8(?)	3.5	иссиня-черный, текстура тонко-слоистая. Высокое содержание бежевых фосфатных
пеог			đ		,		прожилков - межслоевых и секущих
Па.	на	ий			·		Верхний палеоцен (?) Реликтовый слой. Пестро окрашенный слой. Рулный материал
	геоц	ерхн	(;)			до	- интенсивно черный. Текстура - мозаично- блоковая. Многочисленные фосфатные
	пал	В	\mathbf{P}_{1}^{2}			8.0	включения, прожилки, линзы серо-бежевого цвета
		ИХТ		65 65	5.0		Верхний мел. Кампан-маастрихт. Реликтовый слой.
ая	Й	аастр	m				Пестро окрашенный слой. Рудный материал - интенсивно черный. Текстура - мозаично-
SILOB	инхо	M	km-)	Ka		3.0	блоковая. Фосфатные включения, прожилки, линзы серо-бежевого цвета
Me	Bel	ампан	\mathbf{K}_2				
		K		++++++++			

Рис. 1.3. Стратиграфический разрез корок (Мельников, Плетнев, 2013)

Широко распространенные корки гайотов начали своё развитие в позднем мезозое. Самые древние обломки корок (реликтовый слой) на юрско-меловых гайотах С-З Пацифики были найдены в сантонских брекчиях. Встречаемость реликтовых слоёв – единична. Это связывается с тем, что, возможно, в их формировании существенную роль играли гидротермальные растворы. (Мельников, 2005)

В позднем палеоцене (примерно 55 млн лет назад) начал формироваться «антрацитовый» слой. Глубина формирования этого слоя вряд ли превышала 500 м, так как рудоотложение, сопровождалось фосфатизацией карбонатов, которая может протекать только при разложении мягких тел микроорганизмов (Школьник, 1989; Гайоты Западной..., 1995). Формирование

корок чередовалось с отложением кокколито-форминиферовых осадков, прослои которых были вскрыты бурением внутри разреза корок (Sager et al., 1993; Мельников и др., 2005). Этот факт указывает на смену фациальных обстановок, так как фораминиферо-нанофоссиливые известковые илы отлагаются в период пассивной динамике придонных вод, а корки при активной гидродинамике.

В накоплении рудного вещества, по данным микропалеонтологического анализа, зафиксирован продолжительный перерыв в олигоцене (Плетнев и др., 2017). Однако в данный период происходило формирование крупных континентальных месторождений марганца (Рой, 1986). Исходя из строения разреза корок более ранних генераций предполагается отсутствие перерывов в отложении на протяжении 14 млн лет. Но в определённое время, скорее всего на границе олигоцена-миоцена, произошло событие, повлекшее разрушение накопленного рудного пласта. Существенное погружение юрско-меловых гайотов до глубин близких к современным, также связывается с событием на рубеже олигоцена и миоцена, поскольку, только начиная с миоцена на подводных горах начали отлагаться действительно глубоководные отложения (Захаров и др., 2003). В это же время происходила перестройка Тихоокеанской литосферы (Wessel et al., 1996).

В истории формирования корок известно еще одно вулканотектоническое событие в начале среднего миоцена. В районе Магеллановых гор оно выражено наиболее отчетливо и проявлено щелочнобазальтовыми извержениями с формированием осложняющих конусов на вершинных поверхностях и склонах гайотов (Мельников и др., 2000; Мельников и др., 2016). В межгорных впадинах в миоцене накапливались глины, насыщенные вулканокластическим материалом (Гайоты Западной..., 1995). В то же время, интенсивность этого события, вероятно, была меньше, чем на рубеже олигоцена и миоцена, и деструкции подверглась лишь некоторая часть сформированного слоя.

Следующий этап в формировании корок гайотов С-З Пацифки связывается с вулканотектоническим событием на рубеже миоцена и плиоцена (Басов, 1989, Kennett et al., 1977; Wessel et al., 1996). Переход к вышележащему рудному слою III выглядит постепенным, хотя в некоторых образцах отмечаются угловые несогласия (Мельников, 2005), следовательно, происходили какие-то деструктивные события. Смена текстурного облика могла произойти и вследствие увеличения глубины дна, а также разбавления рудного вещества глинистым материалом. Толщина этого слоя в различных местах может изменяться от первых сантиметров до первых миллиметров (Мельников, 2005). Также отчетливо видно изменение в морфологии поверхности этого слоя, формирование которого продолжается в настоящее время. Увеличение

скорости придонных течений влечет за собой сглаживание поверхности вплоть до гладкой. При снижении скоростей, поверхность становится каракулевидной, образуются небольшие западины, которые иногда заполняются аллотигенным веществом.

Плиоценовые слои рудных корок выделяются следующей особенностью. Верхние тонкие слойки толщиной в несколько миллиметров легко отслаиваются от нижележащего рудного пакета (Мельников, 2005). С чем это связано - с диагенетическим преобразованием или изменением внешних условий, пока неясно. Возможно, это репер еще одного, слабо проявленного геологического события.

1.5. Оценки запасов железомарганцевых образований в океане.

Основные накопления железомарганцевых руд в океане представлены ЖМК и КМК. Это уникальное явление в кайнозойской истории Земли. По мнению Д. Глэсби (Glasby, 1986), запасы конкреций, образованных только за последние 12 млн лет, оцениваются в 10^{11} тонн, что примерно в 16 раз больше чем все запасы марганца в разведанных месторождениях континентов, которые оцениваются в $6.3-6.4 \, 10^9$ тонн (DeYoung et al., 1984, Corathers, 2013).

Общий объём железомарганцевых образований в океанах грандиозен и оценивается по данным ВНИИОкеангеологии в 94.5 млрд т сухой рудной массы, в том числе ЖМК – 51.3 млрд т, КМК – 40 млрд т, а не имеющих пока экономического значения гидротермальных железомарганцевых корок – 3.4 млрд т (Минерагеническая..., 2008; Андреев и др., 2011). На дне океана в ЖМК и КМК сосредоточены огромные запасы металлов, превосходящие наземные: по Со - на порядок, по Ni - в 2.4 раза, а по Mn – сопоставимые (табл. 1.4).

Таблица 1.4. Минерально-сырьевой потенциал стратегических металлов в ЖМО Мирового океана и континентов по (Андреев, Черкашев, 2018а)

	Мирон	зой океан	Кон	тиненты	
				Оцененные и	Соотношение
Металлы	Содержание	Потенциальные	Содержание	подтвержденные	ресурсов
	металлов	ресурсы океана	металлов	ресурсы	океан/суша
				континентов	
Ni	0.46-1.42%	655 млн т	1.0-1.8%	272 млн т	~2.4
Cu	0.12-1.18%	427 млн т	0.71-2.8%	2231 млн т	~0.2
Co	0.2-0.73%	358 млн т	0.04-0.28%	19 млн т	~18.8
Mn	20.0-36.05%	20 959 млн т	20.0-40.0%	20 094 млн т	~1
Pt	0.2-1.83 г/т	15 тыс. т	0.2-0.35 г/т	99 тыс. т	~0.15
Мо	0.04-0.06%	39 млн т	0.02-0.19%	55 млн т	0.72

В Мировом океане выделяются 18 полей ЖМО, представляющих экономический интерес (12 – ЖМК, и 6 – КМК). Наибольшее число объектов располагается в Тихом океане – 7 полей ЖМК и 5

полей КМК, в Индийском океане – 4 поля ЖМК и 1 поле КМК, в Атлантике – 1 поле ЖМК (рис. 1.4.). Все выявленные поля изучены в разной степени, но очевидно, что они исчерпали фонд возможных открытий (Андреев и др., 2011).

Российский разведочный район КМК располагается на Магеллановых горах Тихого океана (рис. 1.5). Расстояние до п. Находка – 3600 км, до Петропавловска-Камчатского – 4450 км. Залежи КМК сосредоточены на отдельных гайотах, по периметру плоской вершинной поверхности. Средняя весовая плотность залегания 70-80 кг/м² при толщине корок 6-8 см. В настоящее время реализуется поисковая стадия контрактных работ. Предварительные оценки ресурса рудной массы составляли 350 млн т, а ресурсы металлов – Mn – 70 млн т; Со – 1.87 млн т; Ni – 1.46 млн т; Мо – 0.15 млн т (Андреев, Бабаева, 2014). Последние данные о прогнозных ресурсах руды (в сухой массе) составляют по категориям P_1 – 188.5 млн т, P_2 – 98.3 млн т, P_3 – 14 млн т. (Андреев, Черкашев, 2018а), что значительно ниже предварительных оценок. Состав корковых руд: Mn – 20-22 %; Со – 0.55-0.6 %; Ni – 0.43-0.47 %; Mo – 0.04-0.05 %.

Вопрос об актуальности освоения КМК с позиции национальных потребностей имеет все предпосылки быть решенным уже в самом ближайшем будущем, так как РФ практически не обладает реальной марганцеворудной базой (Андреев, Черкашев, 2018б).

К примеру, рассматриваемое в качестве перспективного отечественного объекта Усинское месторождение в Кемеровской области представлено низкосортным, в основном карбонатным, сырьем с содержанием Mn не более 20% при ограниченных ресурсах, т. е. является очень бедной Mn-содержащей рудой (О состоянии..., 2015). Среди других марганцево-рудных объектов нужно отметить кремнисто-карбонатные залежи на Южном острове Новой Земли. Среднее содержание Mn – 12.6%. Ресурсный потенциал по содержащему марганец Рогачевско-Тайнинскому району оценивается в миллиарды тонн рудной массы, но участки с кондиционными содержаниями металла (до 30%) невелики и составляют 0.1–0.2 млн т рудной массы по категории P₁ (Минерально-сырьевые..., 2007). Этот стратегический металл в основном полностью импортируется из-за рубежа - Казахстана, Китая, Южной Африки и других стран. Наладить его собственное производство в России пока не удается по комплексу причин: низкосортности и ресурсной ограниченности отечественных объектов, из соображений крайней их удаленности, неблагоприятных условий залегания и возможного негативного экологического воздействия на окружающую среду (Андреев, Черкашев, 2018б).

В составе ЖМК марганец присутствует стабильно в содержаниях 30±10%, а КМК – 20-22%. Это сырье самого высокого качества, сложено гидроксидными рудами с малой концентрацией вредных примесей (P₂O₅ менее 1%, за исключением фосфатизированных слоёв в



Рис. 1.4. Карта распространения железомарганцевых конкреций (ЖМК), кобальтмарганцевых корок (КМК), гидротермальных полиметаллических сульфидов (ГПС) и газогидратов в Мировом океане. (Андреев, Черкашев, 2018б)

1 и 2 — границы мегапояса и поясов океанского железомарганцевого конкрециеобразования: I — Северный Приэкваториальный, II — Экваториальный, III — Южный Приэкваториальный, IV — Субантарктический; 3 и 4 — поля распространения железомарганцевых конкреций и корок с указанием геохимической специализации; 5 — скопления океанических сульфидных руд: а — мелкие и средние, б — крупные; 6 — скопления металлоносных рассолов: а — мелкие и средние, б — крупные; 7 — фосфоритоносные провинции и области; 8 — бариты; 9 — газогидраты; 10 — осевая зона и центральный рифт срединно-океанического хребта; 11 — тройные сочленения



Рис. 1.5. Расположение и изученность заявленных блоков (20 км²) в пределах РРР–КМК (Магеллановы горы, Тихий океан). (Андреев, Черкашев, 2018б)

КМК). В КМК содержание Ni составляет – 0.47-0.5%, которое близко уникальному наземному объекту, как Норильский рудный район (Ni 0.69–0.79%) (О состоянии..., 2015). При освоении КМК Со (0.56–0.60%), Mn (20–22%) и попутный Ni (0.47–0.50%) повысят общий суммарный эффект по укреплению национальной базы Mn и Ni. Кобальт в КМК может стать новой сильной конкурентоспособной экспортной продукцией страны.

1.6. Выводы.

Более чем 150-летния история исследования морских ЖМО позволила обнаружить их как в пределах стабильных участков литосферных плит, которые были квалифицированы как гидрогенные и/или диагенетические, так и на их границах и в областях внутриплитного вулканизма, характеризующихся активной геодинамикой, где наиболее развиты гидротермальные разности. Перспективные рудные образования формируются в пределах абиссальных котловин (ЖМК), а также на свободном от осадка твердом субстрате подводных гор и поднятий (КМК) океанского ложа. Они имеют большие объемы рудной массы по сравнению с образованиями, которые формируются в условиях задуговых бассейнов, островных дуг, а также "горячих" точек. КМК представляют наибольший экономический интерес среди морских минеральных ресурсов. Основная часть исследований по строению, составу и условиям формирования КМК выполнена для приэкваториальной части Тихого океана, а его высокоширотные области и, в частности, периферия, мало исследованы. В данный момент геологоразведочные работы на этот вид сырья сосредоточены на разведочном участке нашей страны в пределах западного звена Магеллановых гор в Тихом океане.

Полученный отечественными исследователями уникальный материал позволил впервые в мире увидеть реальную картину залегания рудных тел, для которых выявлена закономерность. Они залегают вдоль бровки узкими (лентовидными) полосами, которые максимальны по толщине на бровке у вершины (10-12 см) и уменьшаются до первых миллиметров по направлениям к центрам гайотов и вниз по склону, исчезая на глубине около 3500 м.

По различным данным формирование КМК началось около 65 млн лет назад. Исследование поперечного среза КМК позволило выявить их четырехслойное строение (см. рис. 1.1). Сводный разрез начинается реликтовым слоем (R слой), имеющим крайне редкую встречаемость. Выше залегает «антрацитовый» слой (I, ≈ 56-38 млн лет), затем «пористый» (II, ≈ 25-6 млн лет) и, наконец, «буроугольный» (III, ≈ 5 млн лет -н.в).

Наиболее информативным методом изучения минерального состава железомарганцевых корок является рентгеновская дифрактометрия, позволяющая оперативно судить о степени

раскристаллизованности минералов и их количестве. Многочисленные исследования минерального состава корок различного генезиса этим методом показало, что гидрогенные разности сложены в основном железистым вернадитом (δ MnO₂). А гидротермальные - представлены 10Å (тодорокит) и 7Å (бёрнессит) манганатами. Данные минералы в основном слагают около 95-99% образцов и характеризуют оксидные условия их формирования. Эти сведения указывают на простоту минерального состава корковых образований различного генезиса. Присутствие различных минералов-примесей в КМК (обычно не более 5%) отражает локальные изменения условий формирования в пределах одного образца. В тоже время в гидротермальных корках отмечается и более сложный характер распределения минералов. В этих образованиях наблюдается частое срастание бёрнессита с тодорокитом, а также присутствие вернадита, связываемого со вторичным окислением первых двух минералов. Акцессорные минералы, выявляемые с помощью методов электронной микроскопии, занимают подчиненное значение в общей массе образца. Их изучение в большей степени связано с повышением экономической значимости руды и верификацией условий формирования образца.

Главным источником элементов в открытом океане является морская вода (гидрогенный источник), где в результате постоянного перемешивания водных масс эндогенная, терригенная, эоловая, космогенная, техногенная поставки обезличиваются. Однако, наблюдаются некоторые региональные отклонения в составе КМК различных областей Мирового океана.

Данные расчёта масс баланса элементов указывают, что для формирования КМК подводных гор Маркус-Уэйк, только гидрогенного источника не достаточно для получения тех концентраций металлов, которые установлены в КМК, даже при их низких скоростях роста. В качестве дополнительного источника металлов наиболее вероятным видится поступление их при гальмиролизе пород дна.

Из анализа работ предшествующих исследователей можно заключить, что обширная часть Мирового океана еще не исследована на предмет масштабов распространения КМК, их регионального разнообразия, содержания в них ценных металлов и экономических перспектив использования. Для более глубокого понимания генезиса КМК и причин накопления в них редких и редкоземельных элементов необходимо проводить исследование их вещественного состава не только в валовых пробах, но и в отдельных минеральных компонентах являющихся главными сорбентами и накопителями этих элементов.

Таким образом, при изучении состава строения и условий формирования КМК подводных гор и гайотов возникает ряд вопросов:

1 – возможно ли формирование ЖМО близких по составу и строению КМК Российского разведочного района в пределах северных (высокоширотных) областей Тихого океана исходя из повсеместности распространения ЖМО в Мировом океане?

2 - почему при едином минеральном составе гидрогенных железомарганцевых корок различных областей Мирового океана наблюдаются вариации в их химическом составе одновозрастных слоёв?

3 – является ли гидротермальное вещество срединно-океанических хребтов дополнительным источником металлов либо оно продуцируется в пределах отдельных структур несущих орудение в периоды вулкано-тектонических активизаций?

4 – отражается ли влияние гидротермального источника на формировании химического состава отдельных минеральных компонент КМК?

5 – может ли деструкция основных корковых залежей приводить к накоплению обломочного железомарганцевого вещества в пределах отрицательных форм рельефа отдельных подводных структур?

Глава 2. Методология и методы изучения железомарганцевых корок

2.1. Методология

Многолетние исследования ЖМО Мирового океана позволили выработать комплекс методов их исследования. В первую очередь изучение ЖМО начинается с анализа условий геологического залегания рудных образований. Это необходимо для понимания процессов, благоприятным началу роста ЖМО и для оценки условий и масштабов рудоотложения. Незаменимым методом, при этом, является геологическое картирование полей ЖМО, проводившееся в различных масштабах с 70-х годов прошлого столетия.

Начиная с 1970-х годов исследователи железомарганцевых образований Мирового океана широко используют комплекс минералого-аналитических методов, в который обычно входят минералогические и минераграфические исследования, рентгенографический анализ, методы электронной микроскопии с микродифракцией и локального электрозондового анализа, инфракрасная спектроскопия, термография, а также элементный анализ (Батурин и др., 1989; Ожогина и др., 2004).

При исследовании минерального состава корок применяют два основных подхода: 1) анализ средних проб корок различного химического состава (либо всей рудной оболочки, либо по слоям); 2) определение минерального состава микропроб, отобранных из слоев рудной оболочки с разными оптическими свойствами и химическим составом, охарактеризованным при помощи микрозондового анализа (выделяются два типа слоев: низкоотражающие, изотропные, обогащенные и Fe, и Mn и содержащие повышенные концентрации Co и Si, и высокоотражающие, анизотропные, сильно обедненные Fe и обогащенные Mn, Ni, Cu и Zn). Первый, наиболее часто используемый подход, позволил выявить основные закономерности изменения соотношения трех фаз (10Å манганата, бёрнессита и вернадита) в зависимости от вариаций химического состава: при увеличении отношения Mn/Fe, сопровождаемом возрастанием содержания Cu, Ni и Zn, происходит уменьшение количества вернадита и увеличение содержания 10Å марганцевой фазы и бёрнессита. Однако этот подход дает лишь общее представление о минеральном составе корки и позволяет выявить только основные, преобладающие в рудной оболочке фазы (Чухров и др., 1989).

Более полное представление о минеральных ассоциациях корок дает второй подход. Вопервых, появляется возможность изучить внутреннее строение корки (в полированных аншлифах), характер распределения слоев, различающихся по оптическим свойствам и составу. Слоистость имеет иногда сложный характер и определение минерального состава средней пробы корки не может дать адекватную картину распределения минералов и редких элементов в рудной оболочке, приуроченность их к тому или иному слою. Во-вторых, путем

оценки площадей, занимаемых анизотропными и изотропными слоями в полированных шлифах, примерно определить соотношение минералов можно разной степени окристаллизованности. В-третьих, методика послойного изучения позволяет охарактеризовать смену минеральных ассоциаций в процессе роста рудной оболочки. Такая информация, безусловно, очень важна, поскольку вариации минерального состава непосредственно связаны с изменением условий роста корки на границе вода-твердый субстрат дна. Кроме того, данный подход дает возможность выявить процессы перекристаллизации, являющиеся характерной чертой сильно гидратированного, слабо раскристаллизованного рудного вещества корки (Чухров и др., 1989).

2.2. Макроскопическое изучение

Следующий этап в изучении ЖМО – изучение их морфологии и внутреннего строения, позволяющее различать их различные литотипы по внешнему облику. Условия формирования оставляют свой отпечаток на характере строения ЖМО, различаемых визуально или при микроскопических наблюдениях. Так, например, основным признаком, указывающим на скорость придонных течений, является морфология поверхности. В областях с интенсивным течением формируется гладкая, слегка шероховатая поверхность, а в областях с небольшими скоростями образуется каракулевидная или шагреневая. По интенсивности окраски ЖМО можно судить о количестве посторонней примеси аллотигенного или аутигенного материала, а также соотношении основных рудных компонентов: минералов Fe и Mn (Батурин, Дубинчук, 1989). Изучение текстурно-структурных признаков ЖМО проводится невооруженным глазом, под бинокулярным микроскопом в штуфном материале и методами оптической микроскопии в полированных и комбинированных шлифах.

2.3. Методы исследования минерального состава

Непосредственно минералогическое изучение ЖМО ряд особенностей, имеет характерных только для этого вида сырья, изучение которых необходимо для промышленного освоения подводных месторождений и оценки их запасов. Минераграфическим анализом с оптических помощью высокоразрешающих микроскопов установлено, что обычно железомарганцевые корки и конкреции на срезе имеют сложный текстурно-структурный рисунок (концентрически-зональный, оолитовый, глобулярный, коралловидный, ажурный, фестончатый, обусловленный присутствием сетчатый И др.), тонкодисперсных полиминеральных рудных агрегатов разных формы и размера, в которых минеральные фазы находятся в тесном срастании друг с другом (Ожогина и др., 2004).

Сложные текстуры и структуры ЖМО и их полиминеральный состав осложняют

диагностику минералов и оценку их количества традиционными методами, применявшиеся при изучении марганцевых руд континентальных месторождений. Поэтому, для получения полной и достоверной информации о содержании и распределении минералов в ЖМО используется комплекс современных минералого-аналитических методов, В который входят высокоразрешающая оптическая и электронная микроскопия, рентгенография, инфракрасная мессбауэровская спектроскопия (ЯГРС), термический и элементный спектроскопия, (химический) анализы. При необходимости используются и другие методы, прежде всего, микрозондовый (или рентгеноспектральный) анализ и магнитометрия. (Ожогина и др., 2004). Детальное минералогическое изучение позволяет с большей степенью достоверности определить качественные показатели океанических руд, прогнозировать их поведение в технологических процессах и оценить возможные экологические последствия. Особое место занимает аналитическая электронная микроскопия, включая трансмиссионную электронную растровую электронную микроскопию и рентгеновский микроскопию, микроанализ. взаимодополняющие друг друга. Уникальность электронно-микроскопических методов исследования заключается В возможности диагностировать все фазы, включая рентгеноаморфные, выявлять и изучать недоступные другим методам тончайшие особенности морфологии и структуры минералов, их элементного строения. Это эффективный инструмент при углубленном изучении океанических железомарганцевых руд, позволяющий в сочетании с другими минералогическими методами решать многие задачи (Батурин, Дубинчук, 1989; Чухров и др., 1989; Ожогина и др., 2004).

Вещественный состав ЖМО Мирового океана чрезвычайно разнообразен. Высокая дисперсность и слабая окристаллизованность рудных минералов требуют специального подхода к методике исследования их минерального состава. Фазовый рентгено-дифракционный анализ позволяет определить в исходных пробах и в отдельных фракциях главные рудные минералы марганца и железа: тодорокит, вернадит, асболан, бёрнессит, гетит, гидрогетит, гематит. Метод дает возможность надежно идентифицировать как основные породообразующие фазы, так и глинистую примесь, и акцессорные минералы, такие как кварц, полевые шпаты, пироксены, карбонат-фтор-апатиты, цеолиты, нонтронит, монтмориллонит, каолинит, иллит, кальцит, арагонит и др. Из семи известных на данный момент 10Å марганцевых фаз только бузерит-I может быть однозначно определен рентгеновским дифрактометрическим анализом по методу О.Г. Сметанниковой и В. А. Франк-Каменецкого (Сметанникова, Франк-Каменецкий, 1989). Образец анализируется до и после прогрева при 100°С в течение 1 ч. При этом весь бузерит-І, присутствующий в образце, переходит в бёрнессит. Остальные 10 Å минералы уверенно диагностируются с помощью микродифракции

электронов (Чухров и др., 1989).

В данной работе минеральный состав в валовых пробах железомарганцевых корок определялся рентгенофазовым методом. Рентгенофазовые определения были выполнены с помощью настольного рентгеновского дифрактометра MiniFlex II японской фирмы Rigaku Corp. с использованием Cu-Kα излучения. Напряжение на рентгеновской трубке – 30кB, ток трубки – 15мА. Непрерывная скорость сканирования составляла 1° 2Θ/мин. Диапазон сканирования по углу 2Θ от 2.5 до 60°. На приборе также установлен Ni селективно поглощающий фильтр для подавления линий К_β. Оценка качественного фазового состава была проведена с использованием базы данных ICDD 2010 (ICDD – международный центр дифракционных данных). Аналитик Груда H.B.





Рис. 2.1. Блок – схема дифрактометра MiniFlex II (включая опции).

2.4. Методы изучения химического состава

2.4.1. Методы определения элементного состава. Исследования распределения редких и рассеянных элементов зависят от аналитической возможности определения следовых количеств этих элементов в природных объектах, в том числе и в ЖМО. Кроме того, при геохимических исследованиях очень важно одновременно определять пары элементов, такие как Zr - Hf, Nb - Ta, Y - Yb, для более корректной интерпретации аналитических данных. Современные методы элементного анализа используют атомно-эмиссионную спектроскопию (АЭС) с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС) и масс-спектрометрию с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС). Атомно-эмиссионный спектральный анализ (АЭС) даёт

возможность определять концентрации элементов в веществе по спектрам излучения атомов и ионов, возбуждаемых источниками света, которыми могут быть пламя горелки, плазма электрической искры или дуги, плазма лазерной искры, индуктивно-связанная плазма и тлеющий разряд. Индуктивно связанная плазма (ИСП-АЭС) представляет современный источник атомизации и возбуждения, характеризуется высокой стабильностью, низким уровнем шумов и малой величиной фонового сигнала. Метод ИСП-АЭС позволяет определять все металлы, хотя определение низких содержаний щелочных элементов затруднительно. При определения бора, фосфора, азота и серы используются вакуумные спектрометры или спектрометры в которых создается безкислородная атмосфера. Метод характеризуется возможностью определения как низких (много ниже 1 мкг/мл), так и высоких концентраций (сотни и тысячи мкг/мл) элементов в растворенных пробах.

Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) характеризуется высокой чувствительностью, позволяющий одновременно определять почти все химические элементы с пределами обнаружения выше 10⁻¹⁵ г/мл и линейным диапазоном концентраций до 9 порядков, при измерении в растворах объемом около 1 мл (Николаева и др., 2012). В настоящее время, это, вероятно, наиболее совершенный метод определения полного спектра РЗЭ в геологических объектах. Метод обладает высокой чувствительностью, воспроизводимостью, широким динамическим диапазоном измерения концентраций элементов. Ограничения касаются лишь определения общего содержания солей в пробе (не более 0.1%). Выбор кислоты для создания нужной среды в исследуемой пробе обусловлен минимумом мешающих пиков в холостой пробе. Для анализа проб ЖМО наилучшие условия создаются использованием растворов азотной кислоты. Метод ИСП-МС широко применяют для определения содержаний высоко зарядных элементов (Hf, Nb, Ta, Zr), а также Ba, Rb, Sr, Th, U, Y, ввиду незначительного количества спектральных помех в области масс больше 80 а.е.м. (Николаева и др., 2012). По сравнению с ИСП-АЭС, метод ИСП-МС имеет некоторые ограничения при высоких концентрациях химических элементов (>100 мг/л) в растворах. Содержания элементов в анализируемых растворах должны тщательно контролироваться и не превышать 0.2%, чтобы не допустить осаждения матрицы на интерфейс спектрометра.

Химические анализы исследованных образцов ЖМО выполнялись в ЦКП ДВГИ ДВО РАН, определение содержаний главных элементов (Fe, Mn, Mg, Ca, K, Na, Al, Ti, P) проводилось методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой в режиме радиального наблюдения плазмы на ИСП-АЭС спектрометре iCAP 6500 Duo (Thermo Scientific Corp., США). Методом ИСП-МС определялись концентрации Li, Be, Sc, V, Cr, Co, Ni,

Cu, Zn, Ga, As, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Cd, Cs, Ba, REE, Hf, Ta, W, Tl, Pb, Th, U. Анализ Si проводился гравиметрическим методом.

2.4.2. Используемые спектрометры и их характеристики. Элементный анализ методом ИСП-АЭС выполнен на спектрометре ICAP6500 Duo (Thermo Electron Corporation, USA), представленном на рисунке 2.2.



Рис. 2.2. Атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно-связанной плазмой iCAP 6500 Duo

Для градуировки прибора использовали многоэлементный сертифицированный раствор ICP Multi Element Standart IV (Merck, Германия). Инструментальные условия анализа методом ИСП-АЭС на спектрометре iCAP 6500 Duo приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1. Параметры атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС iCAP 6500 Duo)

Мощность генератора	1150 Вт
Скорость потока плазменного газа	12.0 л/мин
Скорость потока вспомогательного газа	0.5 л/мин
Скорость потока газа- носителя	0.6 л/мин
Увлажнитель аргона	есть
Т ⁰ С камеры	- 45
Количество параллельных измерений	3

Характеристики аналитических длин волн определяемых элементов приведены в таблице 2.2.

Элемент	λ, нм
Al	308.2
Ca	317.9
Fe	238.2
Mg	285.2
K	766.4
Na	589.5
Ti	334.9
Р	213.6
Mn	257.6

Таблица 2.2. Параметры длин волн определяемых элементов

Анализ на широкий круг редких и редкоземельных элементов был выполнен на квадрупольном масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой Agilent 7700x (ICP-MS Agilent Technologies, Япония) (рис. 2.3), у которого система ввода анализируемых проб имеет микроконцентрический распылитель MicroMist (200 мм³/с), с Пельтье-охлаждаемой кварцевой распылительной камерой Скотта (2 °C) и заземленной горелкой Фассела (глубина отбора плазмы от 7 до 8 мм). Также использовали никелевые конусы самплера и скиммера. Основные рабочие параметры ИСП-МС Agilent 7700х приведены в табл. 2.3.



Рис. 2.3. Масс-спектрометр с индуктивно-связанной плазмой Agilent 7700х.

Для проведения элементных определений методом ИСП-МС использовались следующие аналитические изотопы: ⁷Li, ⁹Be, ⁴⁵Sc, ⁵¹V, ⁵²Cr, ⁵⁹Co, ⁶⁰Ni, ⁶³Cu, ⁶⁶Zn, ⁷¹Ga, ⁷⁵As, ⁸⁵Rb, ⁸⁸Sr, ⁸⁹Y, ⁹⁰Zr, ⁹³Nb, ⁹⁵Mo, ¹¹¹Cd, ¹³³Cs, ¹³⁷Ba, ¹³⁹La, ¹⁴⁰Ce, ¹⁴¹Pr, ¹⁴⁶Nd, ¹⁴⁷Sm, ¹⁵¹Eu, ¹⁵⁷Gd, ¹⁵⁹Tb, ¹⁶³Dy, ¹⁶⁵Ho, ¹⁶⁶Er, ¹⁶⁹Tm, ¹⁷²Yb, ¹⁷⁵Lu, ¹⁷⁸Hf, ¹⁸¹Ta, ¹⁸³W, ²⁰⁵Tl, ²⁰⁸Pb, ²³²Th и ²³⁸U.

Концентрации определяемых компонентов в градуировочных растворах находились в

интервале от 0.01 до 1000 мкг/дм³. К условиям анализа были отнесены: чистота реактивов в соответствии с требованиями к ИСП-МС анализу, значительное разбавление исследуемых растворов для снижения солевого фона, рациональный выбор аналитических изотопов, использование сертифицированных растворов для градуировки прибора. Все это позволило минимизировать погрешности результатов определения. Параметры спектрометра Agilent 7700х, на котором проводили анализы, представлены в табл. 2.3.

Таблица 2.3. Рабочие параметры ИСП-МС спектрометра Agilent 7700x

ый)

2.4.3. Стандартные образцы и контроль анализов. Для оценки и контроля точности результатов анализа валового состава наряду с исследуемыми пробами анализировались стандартные образцы состава (СОС) железомарганцевой конкреции: ООПЕ 601, ООПЕ 602. Контроль стабильности результатов измерений осуществляли по ГОСТ РИСО 5725-6, раздел 6. Матричные элементы в стандартных образцах серии ООПЕ аттестованы с достаточной степенью точности и использованы для контроля определений химического состава образцов ЖМО. Информация по содержанию матричных компонентов также использовалась для пробоподготовки исследуемых COC условий оптимизации методики И выбора инструментального масс-спектрометрического измерения содержаний элементов.

Однако контроль точности измерения следовых количеств элементов часто затруднен изза отсутствия аттестованных характеристик и стандартных образцов состава ЖМО. Число СОС весьма ограниченно. Для ряда элементов, в том числе и большинства редкоземельных, которые являются весьма чувствительными геохимическими индикаторами, аттестованные значения отсутствуют или имеют статус рекомендованных. Наиболее доступны для отечественной аналитической практики при исследовании железомарганцевых образований стандартные образцы ГСО 5373-90 (ООПЕ 601), ГСО 5374-90 (ООПЕ 602), ГСО 5375-90 (ООПЕ 603), ГСО 5376-90 (ООПЕ 604). Эти образцы аттестованы на довольно значительный спектр элементов с различным уровнем содержаний, но для отдельных элементов их характеристики потребовали уточнения. Также были уточнены некоторые данные по СОС железомарганцевых конкреций Геологической службы США - NOD-A-1 и NOD-P-1 (Зарубина и др., 2014).

2.4.4. Подготовка проб к анализу и спектрометрические измерения. К условиям анализа были отнесены: чистота реактивов в соответствии с требованиями к ИСП-МС анализу, значительное разбавление исследуемых растворов для снижения солевого фона, рациональный выбор аналитических изотопов, использование сертифицированных растворов для градуировки прибора. Все это позволило минимизировать погрешности результатов определения элементов. Перевод в раствор, как стандартных образцов, так и природных ЖМО выполнялось по следующей схеме. Предварительно измельченные пробы исследуемых образцов высушивали при 105-110°С до постоянного веса. Высушенные пробы хранили в эксикаторе. Навеску пробы 30 мг помещали в платиновую чашку, добавляли смесь концентрированных кислот HF, HNO₃, HClO₄ ("suprapur", Merck) в отношении 3:5:1 см³ и упаривали до влажных солей. Повторно проводили обработку HNO₃ и HClO₄ в отношении 1:0.5 см³. Из проб в процессе пробоподготовки выделялся оксид Mn(IV). Для его восстановления пробы обрабатывали 1 см³ 35% H₂O₂ и 10 см³ 26% HNO₃ при нагревании до 100-110°С, с последующим добавлением H₂O₂ ("suprapur", Merck) до прекращения выделения пузырьков газа. После этого растворы проб переносили в мерные полипропиленовые колбы вместимостью 50 см³ и доводили раствор до метки деионизированной водой (тип I) с добавлением следов НF для предотвращения возможного гидролиза и полимеризации высокозарядных ионов элементов Zr, Nb, Hf, Ta, a также Мо и W. Необходимость процедуры добавления НF в исследуемые растворы подробно описана в работе (Николаева и др., 2008). Для масс-спектрометрических определений содержаний элементов растворы проб дополнительно разбавлялись 2% HNO₃ в 5 раз, для снижения солевого фона. Предварительно, перед анализом в них добавляли внутренний стандарт In при конечной концентрации в растворе 1 мкг/дм³.

Для проведения элементных определений методом ИСП-МС были выбраны следующие изотопы, указанные выше в подразделе 2.4.2. Для подавления спектральных полиатомных интерференций в диапазоне масс от 45 до 111, в котором обычно наблюдаются самые интенсивные наложения, а также для 151 и 157 масс, на которых имеют место интерференции от оксидных и гидроксидных ионов бария и легких лантаноидов, использовали столкновительную ячейку, наполненную гелием.

Серию градуировочных растворов готовили из многоэлементных стандартных растворов определяемых ионов. Использовали калибровочные стандарты Multi-element Calibration Standard 1 (\mathbb{N} 8500-6944): Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sc, Sm, Tb, Th, Tm, Y, Yb; Multi-element Calibration Standard 2A (\mathbb{N} 8500-6940): As, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Ga, Li, Ni, Pb, Rb, Sr, Tl, U, V, Zn; Multi-element Calibration Standard 3 (\mathbb{N} 8500-6948): Hf и Multi-element Calibration Standard 4 (\mathbb{N} 8500-6942): Mo, Nb, Ta, W, Zr (Agilent Technologies, CIIIA). Концентрации определяемых компонентов в градуировочных растворах находились в интервале от 0.01 до 1000 мкг/дм³.

Средние результаты определения содержания элементов по n независимым измерениям в отечественных стандартных образцах состава железомарганцевых образований океанского генезиса, средние квадратичные отклонения результатов (S), литературные и паспортные данные приведены в табл. 2.4. Доверительный интервал рассчитывали по t-критерию (P=0.95).

Для ООПЕ 601 данные получены по 10 независимо приготовленным пробам (новое разложение, другой аналитик, выполнение измерений в разные дни в течение длительного времени и т.д.), для ООПЕ 602 – по 16, для ООПЕ 603 – по 4, для ООПЕ 604 – по 11 пробам. Точность результатов определения оценивали по среднему квадратичному отклонению (S). Относительное среднеквадратичное отклонение ($S_r = S*100/X, \%$) для большинства элементов находится в пределах 3-10%. Исключение составляет этот показатель для Cr в образце ООПЕ 603 - 17% и в образце ООПЕ 603 - 20%. Для Sc в образце ООПЕ 601 относительное среднеквадратичное отклонение составило 29%. Что касается элементов с низким содержанием в образцах (<1 мкг/г), то S_r для Ta в образцах ООПЕ 601 и ООПЕ 602 составило 19% и 22% соответственно, что допустимо для таких низких содержаний элементов (Кузнецова и др., 2007).

Были сопоставлены измеренные содержания элементов с аттестованными и компилированными значениями по критерию $\Delta r = (X-X_a)/X_a$, где X_a - аттестованное содержание элемента и X – измеренное содержание (Berkovits et al., 1991; Govindaraju, 1994). Этот критерий дает возможность оценить погрешность измерений и сравнить её с допустимой в данном

исследовании. Относительное расхождение может быть признано допустимым при определении микроэлементов, если оно не превышает 30% (Методические указания..., 1997).

Относительное расхождение составляет более 50% для Ве во всех исследуемых образцах и для Sc - в образце ООПЕ 601. Для Cs результаты, полученные при анализе образцов ООПЕ 601, ООПЕ 602, ООПЕ 603, не сопоставимы с приведенными в работах (Berkovits et al., 1991; Govindaraju, 1994), но хорошо согласуются с компилированным значением в образце ООПЕ 604 - Δr составляет 20%. Для группы редкоземельных элементов аттестованные значения приведены только по La, Ce, Nd и Yb. Относительное расхождение с полученными нами результатами и аттестованными значениями для этих элементов составляет от 30 до 80% и более, исключение составляет Yb в образцах ООПЕ 601 и ООПЕ 602, где Δr для этого элемента составляет 2% и 13%, соответственно. Результаты по Ho и Er также значительно расходятся с компилированными, аттестованные значения не установлены. То же можно сказать и о Tm – в образцах ООПЕ 602 и ООПЕ 603 относительное расхождение составляет более 200%, но для ООПЕ 604 Δr не превышает 25%.

Значительное расхождение для Be, Sc, Cs и РЗЭ, по-видимому, можно объяснить тем, что методы, используемые ранее для аттестации отечественных стандартных образцов, не обладали достаточным пределом обнаружения элементов-примесей. В частности, для определения цезия использовались такие методы как атомно-эмиссионная спектроскопия, атомно-абсорбционная спектроскопия и нейтронно-активационный анализ (Berkovits et al., 1991). Определение Сѕ радиоактивационным методом (Плющев, Степин, 1975; Методические указания..., 1997) наиболее целесообразно при анализе особо чистых веществ, так как этот элемент подвержен мешающему влиянию Rb (влияние у-излучения ⁸⁶Rb с энергией 1,08 МэВ на измерение у-излучения ¹³⁴Cs с энергией 0,6 МэВ). Также при определении Cs методом нейтронной активации (НАА) значительная погрешность определения может быть вызвана наложением на основную ядерную реакцию других ядерных реакций вследствие присутствия в пробе Ва, La и U. Так при содержании в образце $7 \circ 10^{-4} - 2.5 \circ 10^{-2}$ % бария образуется $2.5 \circ 10^{-7}$ -7010-9% цезия, а содержание мешающих компонентов может быть очень высоко именно в образцах ЖМО и достигать нескольких процентов масс. Все это требует предварительного химического разделения и концентрирования Cs из матрицы пробы, что усложняет методику анализа и вносит дополнительные погрешности.

Аттестованные значения содержания вольфрама в исследуемых образцах отсутствуют. Но полученные нами данные по этому элементу в образцах ООПЕ 601, ООПЕ 602 и ООПЕ 604 сопоставимы с литературными, представленными в работе (Стрекопытов, Дубинин, 1997). Что касается содержания вольфрама в образце ООПЕ 603, то литературных данных не имеется, и результаты его определения приводятся нами впервые. 2.4.5. Измерения содержаний РЗЭ. Следует отметить, что полученные нами данные по определению редкоземельных элементов хорошо согласуются с литературными, приведенными в работе А. В. Дубинина (1993), посвященной масс-спектрометрическому с индуктивно связанной плазмой определению в стандартных образцах (СО) океанских осадков и железомарганцевых образований серии ООПЕ.

Для РЗЭ дополнительным показателем точности анализа могут служить нормированные по хондритам кривые распределения, которые являются одним из главных инструментов геохимических исследований. Важной особенностью РЗЭ является то, что четные элементы в природе распространены больше, чем нечетные, а кривая абсолютных распределений элементов в природных объектах имеет зигзагообразный вид (Интерпретация геохимических..., 2001). Поэтому при геохимических исследованиях пользуются процедурой нормализации содержаний РЗЭ к хондриту или докембрийским глинистым сланцаv (NASC, PAAS), и графиками, где по оси ординат откладывают не абсолютные значения, а отношения найденных концентраций РЗЭ в образце к выбранному стандарту (рис. 2.4.).



Рис. 2.4. Нормированные по хондриту кривые распределения РЗЭ в исследованных стандартных образцах.

Полученные нами графики распределения РЗЭ в образцах ЖМО получились достаточно плавными, с небольшой отрицательной европиевой аномалией и положительной цериевой (рис. 2.4). Вид кривых свидетельствует о согласованности между собой результатов определения всего спектра РЗЭ в разных исследованных образцах.

Также, для оценки точности метода анализа по определению широкого набора элементов были проанализированы стандартные образцы состава железомарганцевых конкреций Геологической службы США NOD-A-1 и NOD-P-1. Средние результаты определения содержания элементов по трем независимым измерениям СО железомарганцевых конкреций NOD-A-1 и NOD-P-1, средние квадратичные отклонения результатов (S), литературные данные (Axelsson et al., 2002), рекомендованные (Flanagan, Gottfried, 1980) и ориентировочные (Abbey, 1983 Govindaraju, 1994) значения содержаний более 50 элементов, полученные масс-спектрометрией с индуктивно-связанной плазмой высокого разрешения представлены в табл. 2.5. Сравнение полученных нами данных анализа образцов NOD-A-1 и NOD-P-1 с содержаниями химических элементов, приведенными в статье (Abbey, 1983), показывает сопоставимость результатов и высокую точность анализа. Относительное расхождение Δr между результатами наших определений и рекомендованными, а также компилированными значениями, которые мы использовали как опорные, в NOD-A-1 и NOD-P-1 не превышает 30% ни по одному из элементов.

В таблицах 2.4 и 2.5, наряду с результатами определения содержаний микроэлементов, приведены содержания углерода (% мас.) в пересчете на CO₂. Определения углерода важны для геохимической интерпретации накопления некоторых металлов в ЖМО, в частности, платины (Курбакова и др., 2010). Содержания углерода аттестованы для образцов ООПЕ 601, ООПЕ 602 и ООПЕ 604, а для стандартов серии NOD не были ранее опубликованы. Полученные нами значения (Зарубина и др., 2014) хорошо согласуются с приведенными данными для стандартов ООПЕ 602 и ООПЕ 604, со стандартным отклонением Δr для ООПЕ 601 равным 41%.

Применение масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой для определения элементного состава вещества обеспечивает уникальную возможность одновременного прямого определения широкого спектра элементов в динамическом диапазоне концентраций достигающем 9 порядков и более. Новые ИСП-МС результаты представляют несомненный интерес, так как добавляют сведения по содержанию редкоземельных элементов, Be, Sc, Cs, W и других в международных стандартных образцах.

n	ООПЕ	601						ООП	E 602						
Эле- мент	Найдено X, (n=10)	S	Sr	Аттесто- вано	[1]	Δr	[2]	Найдено X (n=16)	S	\mathbf{S}_{r}	Аттесто- вано	[1]	Δr	[3]	[2]
Li	60.23±3.80	5.32	8.8	70±10	70	-0.14		142.2±5.3	10.0	7.0	140±20	140	0.02	145±11	
Be	3.43±0.26	0.36	10		8	-0.57		2.05±0.11	0.21	10		4	0.49		
Sc	18.56±3.88	5.43	29	12±3	12	0.55		12.47±0.54	1.01	8.1	11±3	11	0.13	11.7±0.9	
V	481.0±34.3	48.0	10	400±40	400	0.20		411.9±9.9	18.8	4.6	430±50	430	0.04	426±16	
Cr	13.43±1.64	2.29	17	17±3	17	-0.21		16.80±0.86	1.62	9.6	18±3	18	0.07	18±3	
Co	3142±140	197	6.3	3100±100	3100	0.01		2119±51	96	4.5	2200±70	2200	0.04	2107±91	
Ni	8143±245	344	4.2	8400±300	8400	-0.03		12969±353	663	5.1	13700±400	13700	0.05	13000±763	
Cu	5087±135	188	3.7	5100±200	5100	0.00		9969±306	574	5.8	10100±400	10100	0.01	10076±647	
Zn	741.0±20.9	29.2	3.9	770±60	770	-0.04		1157±41	77	6.6	1200±100	1200	0.04	1246±187	
Ga	23.55±2.4	2.99	12		20	0.18		10.05±0.33	0.63	6.2		10	0.01		
As	110.7±12.9	18.1	16	110±30	110	0.01		64.13±6.38	11.99	18	60±20	60	0.07		
Rb	17.02±0.55	0.76	4.5	16±3	16	0.06		20.97±0.65	1.22	5.8	21±4	21	0.00		
Sr	911.5±36.8	51.4	5.6	900±70	900	0.01		607.1±4.8	28.9	4.7	640±50	640	0.05	604±32	
Y	146.0±5.6	8.1	5.6	160±30	160	-0.09		115.6±2.7	5.0	4.3	110±20	110	0.05	123±8	
Zr	630.0±19.2	26.9	4.3	600±40	600	0.05	756**	312.0±7.9	14.7	4.7	320±20	320	0.03		363±8**
Nb	53.79±2.28	3.19	5.9	48±8	48	0.12		25.09±0.80	1.49	5.9	20±4	20	0.25		
Мо	431.1±20.8	29.0	6.7	430±40	430	0.00	396±14**	537.8±12.6	23.7	4.4	520±40	520	0.03		471±13**
Cd	7.81±0.40	0.56	7.2	9±3	9	-0.13		13.90±0.67	1.26	9.0	17±4	17	0.18		
Cs	0.82±0.04	0.06	7.6		30	-0.97		1.15±0.04	0.07	6.1		30	0.96		
Ba	1663±42	58	3.5	1900±200	1900	-0.12		1914±70	131	6.9	1800±200	1800	0.06	1800±56	
La	200.9±5.3	7.4	3.7	150±40	150	0.34	224±4*	113.2±2.8	5.3	4.7	90±20	90	0.26	99±12	120±5*
Ce	770.9±19.9	27.8	3.6	500±200	500	0.54	872±22*	300.3±8.7	1 6.3	5.4	200±50	200	0.50	247±46	332±8*
Pr	55.0±1.8	2.5	4.6				60±2*	32.73±0.91	1.71	5.2				38±2	35.5±0.8*
Nd	221.7±9.3	13.0	5.8	150±40	150	0.48	247±9*	135.9±4.8	9.1	6.7	80±50	80	0.70	81±5	149±4*
Sm	51.44±2.27	3.17	6.2	40±10	40	0.29	59±2*	32.74±1.32	2.48	7.6	22±7	22	0.49	30±3	36.4±0.5*
Eu	12.25±0.80	1.12	9.1		10	0.22	13.6±0.6*	8.11±0.21	0.40	5.0		8	0.01	8.8±0.4	9.2±0.2*
Gd	54.17±2.41	3.36	6.2		50	0.08	56±1*	33.83±1.25	2.35	6.9		40	-0.15	34±2	37±1*
Tb	8.12±0.48	0.67	8.2		8	0.01	8.5±0.2*	5.24±0.20	0.37	7.2		5	0.05	5.7±1.9	5.7±0.1*
Dy	45.48±2.04	2.85	6.3		30	0.52	49±2*	29.45±1.10	2.07	7.0		20	0.47	23.5±0.8	32.8±0.8*
Но	8.47±0.41	0.57	6.7			1.82	9.5±0.2*	5.71±0.25	0.47	8.3		1	4.71	3.7±0.74	6.4±0.2*
Er	23.18±1.24	1.74	7.5	T	20	0.16	25±2*	15.86±0.78	1.46	9.2		3	4.29	5.59±3.77	17.6±0.5*
Tm	3.30±0.18	0.25	7.7	ľ	2	0.65	3.6±0.2*	2.25±0.11	0.21	9.3		0.6	2.75	1.06±0.71	2.6±0.1*
Yb	21.50±1.23	1.72	8.0	21±7	21	0.02	24±1*	14.66±0.74	1.39	9.5	13±4	13	0.13	13.1±0.6	16.8±0.4*

Таблица 2.4. Результаты определения элементов (мкг/г) в стандартных образцах серии ООПЕ в сравнении с литературными данными.

Lu	3.23±0.18	0.25	7.6		2	0.61	3.59±0.07*	2.23±0.10	0.19	8.6		2	0.11	2.52±0.13	2.52±0.06*
Hf	11.07±0.77	1.07	9.7		10	0.11	11.8±0.8**	5.38±0.37	0.69	13		8	-0.33		5.7±0.1**
Та	0.63±0.09	0.12	19		5	-0.87		0.42±0.05	0.09	22		5	-0.92		
W	61.34±3.22	4.50	7.3				72±2**	52.12±2.70	5.07	9.7					59±1**
T1	125.2±11.5	16.0	12		100	0.25		169.9±11.8	22.2	13		200	-0.15		
Pb	670.1±36.3	50.7	7.6	710±40	710	-0.06		392.4±17.9	33.5	8.6	400±30	400	-0.02	405±20	
Th	29.82±2.03	2.83	9.5	31±3	31	-0.04	33.8±0.7**	16.59±1.05	1.98	11	17±2	17	-0.02		17.3±0.3**
U	6.35±0.53	0.75	11	5±2	5	0.27		4.33±0.33	0.62	14	4±1	4	0.08		
$CO_{2,}(\%$	0.55 ± 0.17	0.02	3.6	0.39±0.08	0.39	-0.14		0.48 ± 0.10	0.004	7.0	0.43±0.09		0.02	0.43	

Продолжение таблицы 2.4

270	ООПЕ					ООПЕ 604								
Эле- мент	Найдено X, (n=4)	S	Sr	Аттесто- вано	[1]	Δr	[2]	Найдено X (n=11)	S	Sr	Аттесто- вано	Δr	[1]	[2]
Li	34.29±5.31	3.34	9.8	40±10	40	-0.14		20.10±2.03	3.03	15	19	0.06	19	
Be	4.66±0.31	0.20	4.2		10	-0.53		5.69±0.47	0.70	12	3±1	0.90	3	
Sc	12.22±0.59	0.37	3.0	13±4	13	-0.06		16.48±1.20	1.79	11	19±5	-0.13	19	
V	554.5±89.1	56.0	10	480±50	480	0.16		566.3±27.4	40.9	7.2	540±60	0.05	540	
Cr	18.33±5.94	3.74	20	19±3	19	-0.04		59.43±3.46	5.15	8.7	67±8	-0.11	67	
Со	4520±625	393	8.7	4700±200	4700	-0.04		2738±162	241	8.8	2700±100	0.01	2700	
Ni	3719±440	277	7.5	4200±200	4200	-0.11		3263±151	226	6.9	3400±200	-0.04	3400	
Cu	2087±272	171	8.2	2200±200	2200	-0.05		1319±52	77	5.8	1300±100	0.01	1300	
Zn	519.8±22.1	13.9	2.7	580±50	580	-0.10		553.9±32.8	48.9	8.8	600±50	-0.08	600	
Ga	7.65±0.78	0.49	6.4		7	0.09		9.18±0.67	1.00	11		0.15	8	
As	161.7±6.0	3.8	2.3	170±40	170	-0.05		140.4±19.0	28.3	20	140±30	0.00	140	
Rb	10.21±0.38	0.24	2.3	10±2	10	0.02		19.10±1.40	2.09	11	19±3	0.01	19	
Sr	1068±159	100	9.4	1100 ± 100	1100	-0.03		1099±54	81	7.4	1100±100	0.00	1100	
Y	146.0±3.5	2.2	1.5	140±20	140	0.04		136.2±8.1	12.0	8.8	160±30	-0.15	160	
Zr	563.5±62.4	39.2	7.0	600±40	600	-0.06		512.2±18.7	27.8	5.4	550±40	-0.07	550	640**
Nb	86.70±0.38	0.38	0.4	90±10	90	-0.04		63.85±3.79	5.65	8.8	60±10	0.06	60	
Мо	310.4±19.3	12.1	3.9	330±30	330	-0.06		350.3±16.3	25.2	7.2	350±30	0.00	350	317±5**
Cd	5.17±0.34	0.22	4.2	5±2	5	0.03		2.88±0.30	0.45	15		-0.42	5	
Cs	0.36±0.01	0.01	2.4		30	-0.99		0.80 ± 0.04	0.06	7.9		-0.20	1	
Ba	1321±45	28	2.1	1700±200	1700	-0.22		1599±33	49	3.1	1600±200	0.00	1600	
La	195.2±2.4	1.5	0.8	140±30	140	0.39	209±8*	216.9±11.7	17.4	8.0	120±30	0.81	120	245±11*
Ce	1246±24	15	1.2	900±200	900	0.38	1421±54*	1477±58	87	5.9	1000±300	0.48	1000	1555±11*
Pr	45.89±0.73	0.46	1.0				50±1*	41.32±1.84	2.73	6.6				44.9±0.6*
Nd	184±4	2	1.3	140±40	140	0.31	200±3*	162.5±9.0	13.4	8.3	100±30	0.63	100	179±2*

Sm	39.81±0.67	0.42	1.1	30±10	30	0.33	43±1*	32.18±1.89	2.81	8.7	27±2	0.19	27	35.5±0.9*
Eu	9.24±0.46	0.29	3.1		10	-0.08	10.5±0.2*	7.60±0.60	0.89	11		0.09	7	8.4±0.2*
Gd	43.05±3.34	2.10	4.9		40	0.08	45±0.5*	38.43±2.18	3.25	8.5		0.92	20	38.1±0.7*
Tb	6.98±0.15	0.09	1.3		5	0.40	7.1±0.3*	5.45±0.43	0.63	12		0.82		5.59±0.09*
Dy	39.04±0.20	0.12	0.3		30	0.30	42±1*	31.01±1.68	2.51	8.1		0.55	20	34.0±1*
Но	8.00±0.16	0.10	1.3		3	1.67	8.4±0.3*	6.23±0.51	0.75	12		2.12	2	6.7±0.1*
Er	22.92±0.21	0.13	0.6		10	1.29	24.5±0.8*	17.68 ± 1.38	2.06	11		0.77	10	18.8±0.4*
Tm	3.33±0.05	0.03	1.0		0.9	2.70	3.6±0.2*	2.44±0.25	0.37	15		0.22	2	2.8±0.1*
Yb	22.26±0.38	0.24	1.1	14±4	14	0.59	23.1±0.7*	16.05±1.64	2.44	15	6±2	1.68	6	17.3±0.7*
Lu	3.45±0.21	0.13	3.9		2	0.72	3.7±0.1*	2.54±0.20	0.29	12		-0.15	3	2.8±0.1*
Hf	12.25±0.19	0.12	1.0		10	0.22		10.84±0.94	1.40	13		1.17	5	10.8±0.3**
Та	1.72±0.18	0.11	6.4		2	-0.14		1.36±0.13	0.19	14		0.36	1	
W	65.34±2.53	1.59	2.4					51.98±2.86	4.25	8.1				57±1**
T1	159.1±3.2	2.0	1.3		100	0.59		100.7±5.5	8.2	8.2	100±10	0.01	100	
Pb	1068±248	156	15	980±50	980	0.09		1049±53	79	7.5	1050±50	0.00	1050	
Th	37.18±1.49	0.94	2.5	38±4	38	-0.02		27.80±2.07	3.08	11		-0.01	28	27.9±0.7**
U	9.42±0.16	0.10	1.1	8±2	8	0.18		6.71±0.45	0.67	10	6±2	0.12	6	
$CO_2, (\%)$	0.52±0.05	0.02	3.8					0.48±0.05	0.02	15	0.50±0.10	0.06	0.50	

Примечание: * - экспериментальные данные (Дубинин, 1993); ** - экспериментальные данные (Стрекопытов, Дубинин, 1997); [1] – по Berkovits et al., 1991 и Govindaraju, 1994; [2] – по: Дубинин, 1993 и Стрекопытов, Дубинин, 1997; [3] – по: Батурин, 1984.

n	NOD	-A-1				NOD	-P-1			
Эле-	Найдено Х	G	E11	[0]		Найдено Х	G	F13	[0]	
мент	(n=3)	8	[1]	[2]	Δr	(n=3)	8	[1]	[2]	Δr
Li	78.68	0.74	76.10			149.8	4.0	140.0		
Be	5.40	0.07	5.60			2.21	0.11	2.30		
Sc	11.52	0.24	12.40	13.00**	-0.11	9.57	0.44	9.70	7.60**	0.26
V	613	10	660	770±6*	-0.20	485	9	510	570±10*	-0.15
Cr	20.50	0.55	20.90			14.53	0.86	13.30		
Co	3090	48	3180	3110±11*	-0.01	2199	42	2290	2240±11*	-0.02
Ni	6067	85	6450	$6360\pm24*$	-0.05	12678	200	13500	$13400\pm64*$	-0.05
Cu	1066	16	1130	$1110\pm10*$	-0.04	11079	237	11200	$11500\pm49*$	-0.04
Zn	588.0	173	800.0	590 0±5 0*	0.00	1523	31	2020	1600±6*	-0.05
Ga	6 37	0.15	6 30	270.0-2.0	0.00	30.13	1 23	28.10	1000-0	0.00
As	274.4	4.0	310.00			84 23	1.25	88 50		
Rh	10.48	0.17	10.60			25.56	0.55	23 70		
Sr	1549	27	1630	1750+14*	-0.11	661.2	11.3	670.0	680 0+3 0*	-0.03
V	118.6	24	120.00	1750-11	0.11	88.85	1 89	90.00	000.0-5.0	0.05
7r	301.8	4.6	310.00			270.2	6.9	280.0		
Nh	45.96	0.62	43 10			20.80	0.39	21 30		
Mo	363 5	8.4	300.0	448 0+9 0*	-0.19	616.2	11 /	675.0	760.0+4.0*	_0.19
Cd	8 14	0.4	7.50	440.0±9.0	-0.19	23.56	0.22	22.60	700.0±4.0	-0.19
Cu	0.14	0.14	7.50			23.30	0.22	1.80		
	1520	12	1520	1670+21*	0.08	1.70	0.02	2600	2250-228*	0.21
Da	1330	15	1350	$10/0\pm 31^{\circ}$ 120.0**	-0.08	2037	41	105.0	104.0**	-0.21
La	700.0	1.7	720.0	720.0**	0.00	2416	1.9	205.0	200.0**	0.11
Dr	799.9	13.3	720.0	/30.0**	0.10	24.09	0.8	21.00	290.0**	0.18
PI NJ	25.89	0.33	25.00	04.00**	0.14	34.08	0.44	31.00	120.0**	0.10
ING Sm	107.2	2.4	98.00	94.00**	0.14	143.1	2.2	130.0	120.0**	0.19
5m	23.44	0.24	21.90	21.00**	0.12	34.37	0.72	31.00	30.00**	0.15
Eu	3.33	0.00	5.20	3.00**	0.11	8.11	0.00	7.00	7.50**	0.08
Ga	27.03	0.35	25.40	26.00**	0.04	5.24	0.37	30.40	28.00**	0.17
10	4.34	0.08	4.00	22.00**	0.00	5.34	0.05	4.90	27.00**	0.00
Dy	24.92	0.37	23.80	23.00**	0.08	28.51	0.35	27.10	27.00**	0.06
Ho	5.42	0.12	5.00	10 00**	0.00	5.51	0.06	5.00	10 00**	0.07
Er	15.96	0.18	14.40	12.00**	0.33	15.25	0.19	13.60	12.00**	0.27
Im	2.35	0.02	2.00	14.00***	0.07	2.22	0.05	1.90	10.00***	0.11
Yb	15.02	0.15	13.90	14.00**	0.07	14.41	0.13	12.90	13.00**	0.11
Lu	2.44	0.03	2.10			2.17	0.04	1.80		
Hf	6.46	0.11	5.80			4.28	0.14	4.20		
Ta	0.79	0.01	0.76			0.35	0.01	0.33		
W	86.64	1.22	87.00			61.30	0.93	57.80		
Tl	121.7	2.6	120.0			225.2	1.17	210.0		
Pb	867.8	7.8	860.0	846.0±8.0*	0.03	492.1	5.3	475.0	560.0±6.0*	-0.12
Th	24.81	0.19	25.10			17.48	0.23	16.70		
U	7.71	0.05	7.00			4.55	0.04	4.00		
CO ₂ (%)	12.22	0.03				1.30	0.01			

Таблица 2.5. Результаты определения элементов (мкг/г) в стандартных образцах серии

NOD в сравнении с литературными данными

Примечание: *- рекомендованные значения; **- ориентировочные значения; [1] по Axelsson et al., 2002; [2] по Flanagan, Gottfried, 1980; Govindaraju, 1994 и Abbey, 1983

2.5. Методика выделения и изучения минеральных компонент в ЖМО

2.5.1. Значение компонентного анализа для геохимического исследования ЖМО. В настоящее время при получении данных по валовому химическому составу и содержанию микроэлементов в ЖМО исследователь сталкивается с проблемой разделения аутигенной и аллотигенной составляющей. В окраинных морях, при высоких скоростях поступления терригенных алевритовых и глинистых частиц с суши, эпизодического отложении гидротермального и пеплового вулканического материала, поступающего с островных дуг, оценка вклада тех или иных источников в рудонакопление затруднена. К этому следует добавить и высокую биопродуктивность окраинных морей, геохимическую роль органического отмирающих планктонных и бентосных организмов. Реакционноспособное вешества органическое вещество способно как сорбировать микроэлементы из морских и поровых вод, так и создавать среду диагенеза во время рудоотложения и роста ЖМО. Терригенный сток и поступления пирокластики способны значительно разубоживать рудный материал формирующихся на подводных поднятиях и их склонах железомарганцевых корок, а в котловинах – ЖМК, что затрудняет суждение о причинах региональных геохимических отличий и вкладе тех или иных источников в редкометальную специализацию ЖМО. В процессе роста корок также происходят процессы сорбции и десорбции и катионного обмена, что осложняет общую картину формирования полиметаллических руд, в качестве которых сейчас рассматриваются ЖМК и КМК. Данные по распределению химических элементов в отдельных минеральных компонентах позволяют более полно установить картину природного механизма генезиса ЖМО и оценить роль тех или иных геологических процессов, влиявших на накопление редких и рассеянных элементов и рудную специализацию ЖМО.

Выявление концентраций химических элементов в минеральных компонентах ЖМО возможно при последовательном их растворении с использованием определенных растворителей (Михайлик и др., 2014б). В геологии, геохимии и почвоведении применяются различные методические приемы получения и анализа форм нахождения элементов в горных породах, донных отложениях и минералах. Главными среди них являются методы химического фракционирования, в том числе основанные на последовательной экстракции из одной навески.

Процедура извлечения химических элементов, связанных с различными компонентами и минералами в породах, представляет компонентый анализ, который позволяет установить форму нахождения элемента в тех или иных фракциях породы (Дубинин, Стрекопытов, 2001; Axelsson et al., 2002; Jiang et al., 2011). В данной работе предложена оригинальная методика компонентного анализа ЖМО, основанная на селективном извлечении минеральных

составляющих и определении в них содержаний матричных элементов (методом ICP-AES) и микроэлементов, в том числе редкоземельных, методом ICP-MS, содержащихся в ничтожных количествах, на уровне тысячных мг/т (Иванова, Зарубина, 2015).

2.5.2. Процедура выделения минеральных компонент. 1-я обработка проб проводилась ацетатным буфером (CH3COOH 1N + CH3COONa·3H₂O 1N, pH=5) в течение 5 часов при комнатной температуре в соотношении навеска/реагент 1:50. При этом происходит извлечение карбоната кальция и связанных с ним элементов, и высвобождение сорбированных ионов. Навеска образца - 1 г. Полученный после обработки раствор отфильтровывался, а фильтрат минерализовался в микроволновой печи с использованием концентрированной HNO3. Остаток промывался деоинизированной водой, высушивался и подвергался дальнейшей обработке.

2-я обработка проводилась для извлечения Mn и связанных с ним элементов. Остаток проб после извлечения карбонатной составляющей выдерживался в 0.1М растворе гидроксиламина (pH=2) в течение 24 часов при комнатной температуре, в соотношении навеска/реагент 1:100 (в случае, если железа в валовой пробе < 10% - 1:50). Полученный раствор отфильтровывали, а гидроксиламин разлагали при нагревании в концентрированной HNO₃. Полученный фильтрат упаривали, а осадок растворяли в 2% HNO₃. С целью оптимизации условий извлечения Mn концентрация гидроксиламина была увеличена до 0.5М, как предложено в работе (Железо-марганцевые..., 1986). Чтобы установить оптимальное время выщелачивания были выбраны два временных интервала: 3 мин и 24 часа. В обоих случаях степень выщелачивания Mn была одинакова, но во втором отмечено значительное увеличение растворения железосодержащей компоненты. Поэтому была выбрана схема извлечения Mn с использованием 0.5M раствора гидроксиламина, временем выщелачивания 3 мин и пропорцией остаток/реагент 1:100 (г/мл). Полученный раствор снова отфильтровывали, а гидроксиламин разлагали концентрированной HNO₃ и HC1 при нагревании; раствор упаривали, а полученный осадок растворяли в 2% HNO₃. Остаток после 2-й вытяжки промывался, высушивался и использовался для дальнейшего выщелачивания.

3-я обработка использовалась для выделения гидроксидов железа. Навеску остатка после 2-й обработки заливали смесью 0.2М щавелевой кислоты и оксалата аммония (pH=3.5) в соотношении навеска/реагент 1г:350мл и выдерживали в течение 12 часов при комнатной температуре. Затем полученный фильтрат выпаривали до влажных солей, обрабатывали концентрированной HNO₃ и HClO₄ для разрушения органической матрицы. Полученный осадок растворяли в 2% HNO₃, а раствор анализировали методами ИСП-АЭС и ИСП-МС.

4-я обработка заключалась в подготовке к анализу алюмосиликатной компоненты, оставшейся на фильтре после предыдущих трёх. Остаток пробы вместе с фильтром озолялся при температуре 600° C в муфельной печи, а затем растворялся в тефлоновом бюксе в смеси кислот HF, HNO₃, HClO₄ при нагревании. Высушенный до влажных солей остаток растворялся в разбавленной 2% HNO₃ и анализировался методами ИСП-АЭС и ИСП-МС.

После завершения анализа методом последовательного извлечения суммы их содержаний в четырех компонентах сравнивались с содержанием элементов в валовых пробах ЖМО. Расхождения не превышали 10%, что свидетельствует о почти полном извлечении химических элементов из минеральных составляющих ЖМО (Зарубина и др., 2014). Корректность данной методики была подтверждена, кроме того, рентгеноструктурным анализом проб после каждой обработки вещества реактивом (Иванова и др., 2019).

2.5.3. Контроль качества выделения минеральных компонент. Полнота растворения минеральных компонент и, соответственно, выход в вытяжку ассоциирующихся с каждой компонентой элементов контролировались рентгеноструктурным анализом пробы после каждой обработки. На рис. 2.5 приведены дифрактограммы исходных образцов SO178-5-4/1 и SO178-5-4/2. На примере последнего, после обработки первым реактивом (1N ацетатный буфер, pH=5) разрушение основных минералов не происходит (рис. 2.6а). Деструкция марганцевых минералов на происходит (рис. 2.6а). Деструкция марганцевых минералов наблюдается после второй обработки пробы 0.5М гидроксиламином солянокислым (pH=2) (рис. 2.6б), где прослеживается наличие аморфной фазы, представленной гидроксидами железа. После обработки пробы 0.2М оксалатным буфером (pH=3.5), которым извлекается аутигенное железо и связанные с ним элементы, аморфная фаза исчезает (рис. 2.6в) и остаются только аллотигенные алюмосиликаты. Отсутствие гидроксидов железа в остаточной алюмосиликатной составляющей, а также деструкция аморфной фазы после третьей стадии последовательного растворения (Иванова и др., 2019) указывают на полноту перевода оксигидроксидной железистой компоненты в раствор.

Наличие в составе некоторых ЖМО различных интерметаллидов железа с Си и Ni (рис.2.7, рис. 2.8; табл. 2.6), а также с Cr, Zn, Ti, Pt, Ce, Pb, As, усложняют картину. Установлено с помощью СЭМ, что они не поддаются разложению в смеси реагентов, применяемых в соответствии с классической методикой на 3 этапе процедуры селективного выщелачивания. Поэтому такие элементы попадают в остаточную алюмосиликатную компоненту. Такое же поведение интерметаллидов с Fe было отмечено в гидротермальных ЖМО задуговых бассейнов (Северофиджийская котловина), где при высоких скоростях роста ЖМО происходил



Рис. 2.5. Дифрактограммы исходного состава образцов ЖМО: а -SO178-5-4/1, б -SO178-5-4/2 (Иванова и др., 2019)



Рис. 2.6. Дифрактограмма образца SO178-5-4/2: а – после экстракции ацетатным буфером; б – после экстракции 0,2 М раствором гидроксиламин гидрохлорида; в – после экстракции оксалатным буфером (Иванова и др., 2019)

интенсивный захват алюмосиликатного вещества (Koschinsky, Hein, 2003).

В нашем случае решалась основная задача методики постадийного селективного извлечения, которая заключалась в установлении связи микроэлементов с оксигидроксидами железа, активно сорбировавшими микроэлементы. Дополнительное исследование образцов путем обработки проб смесью щавелевой кислоты и оксалата аммония, с контролем выделенной фазы методом СЭМ, позволило убедиться в полноте перехода в раствор оксигидроксидов железа, контролирующих накопление элементов в железистой минеральной компоненте. Поэтапный контроль компонентного анализа различных по минеральному и химическому составу образцов ЖМО показал существенные различия в степени полноты перевода в раствор Fe, зависящего от форм нахождения его соединений в ЖМО. Проведенные методические работы показывают, что концентрация железа в алюмосиликатной составляющей может свидетельствовать о различиях геологических условий формирования ЖМО.



Рис. 2.7. Зерно интерметаллида Fe(Ni,Cu) в алюмосиликатном остатке пробы ЖМК разлома Сикейрос. Методом СЭМ с ЭСД-спектрометрией.



Рис. 2.8. ЭДС-спектр в исследуемой точке.

Элемент	Содержание, вес. %	Сигма, вес. %	Атом. %
Fe	74.79	0.25	76.02
Ni	19.89	0.22	19.23
Cu	5.32	0.18	4.76
Сумма:	100.00		100.00

Таблица. 2.6. Элементный состав по данным ЭДС-спектрометрии

Таким образом, изучение вещественного состава ЖМО является довольно сложным этапом в познании общей картины их формирования в различных геологических условиях. Применение метода последовательного селективного извлечения химических элементов из основных минеральных компонент стимулирует исследование ЖМО на более высоком и качественном уровне и позволяет более аргументировано судить об их генезисе.

2.6. Методика определения концентраций золота в ЖМО

2.6.1. Краткий обзор методик подготовки проб и анализа Аи в горных породах и рудах. Для прямого определения содержания самородного золота в осадках и породах нередко используется гравитационное обогащение (Богомолов, 2013). При подготовке проб горных пород и руд к инструментальному анализу пробы пород растворяют, используя методы «мокрой» химии. Самородное золото растворяется В «царской водке»: смеси концентрированных азотной (1 объем) и соляной (3 объема) кислот. Полное растворение проб достигается добавлением фтористоводородной и хлорной кислот. Это «четырехкислотное» разложение проб позволяет почти полностью переводить благородные металлы, в т.ч. золото в анализируемый раствор. Достоинством такого метода является относительно низкая стоимость используемых реагентов.

Измерения содержаний золота в растворах проводят с помощью инструментальных методов, таких как нейтронно-активационный анализ (ИНАА), масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС), атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС) и атомно-абсорбционная спектроскопия (ААС), использующих различные варианты предварительной подготовки проб к анализу (Liu et al., 2019). Наряду с атомно-эмиссионной и атомно-флуоресцентной спектрометрией, все эти методы объединяют в группу спектроскопических методов (Пупышев, 2016).

Перечисленные инструментальные определения золота в геологических образцах, имеют как преимущества, так и недостатки, связанные, в первую очередь, со спектральными наложениями на аналитический сигнал золота сигналов от элементов матричной основы пород,

что влияет на чувствительность и точностью анализа (Гребнева-Балюк, Кубракова, 2020). Использование ИСП-МС метода сопряжено с трудностями, вызванными наложением на спектр изотопа ¹⁹⁷Au сигналов ионов других элементов, содержащихся в большем количестве в матрице анализируемой пробы (например, ¹⁸⁰Hf¹⁶O¹H и ¹⁸¹Ta¹⁶O), которые могут быть достаточно высокими, учитывая довольно значительное содержание Hf и Ta в геологических образцах (Гребнева-Балюк, Кубракова, 2020). Хотя существует метод ИСП-МС высокого разрешения, который позволяет уйти от этой проблемы (Axelsson et al., 2002), его использование в России ограничено высокой стоимостью оборудования и сложностями его поставки. Кроме того, применение высокоразрешающего ИСП-МС снижает чувствительность анализа на Au (Гребнева-Балюк, Кубракова, 2020).

Метод пробирной плавки также по-прежнему практикуется в аналитической практике и зачастую считается эталонным методом прецизионного определения содержания золота в рудах (Sing, 2012; Wang et al., 2016; Battaini et al., 2014). В породах и рудах с низким содержанием Au, его используют для предварительного концентрирования благородных металлов в корольке, анализ которого завершается инструментальными методами, такими как ИСП-МС, ИСП-АЭС, РФА и АСС) (Мандругин и др., 2015). Также, встречаются и другие варианты, например, УФспектрофотомерия (Yaset et al., 2018). Причина, по которым пробирный анализ считается более надежным методом определения золота в геохимических исследованиях – это больший объем анализируемого материала или «представительность» проб. Больший объем навески делает пробу более «представительной», снижает «эффект самородка» (англ. «nugget effect») (Wang et al., 2016), обусловленный неравномерным распределением частиц самородного золота в природных объектах и различиями в формах его нахождения. Золото может присутствовать в виде зерен, крупиц и чешуек свободного золота, входить в состав интерметаллических соединений с Pt, Cu, Pd, Ag, или быть связанным в виде химических соединений (с Hg, Te, S) или включений микро- или наночастиц в сульфидных минералах и оксигидроксидах железа. Крупинки самородного золота пластичны, ковки, и могут «размазываться» при истирании проб, что приводит к потерям аналита.

Опубликованные данные о содержании золота в ЖМО неоднозначны в связи различиями методик его определения, его низкого содержания в ЖМК и КМК, а также с наложением сигналов других элементов, присутствующих в матрице железомарганцевых руд, на спектры золота. Для устранения влияния элементов матрицы и повышения чувствительности метода анализа применяют предварительную процедуру обогащения проб или отделения золота от матрицы породы. С этой целью используются такие методы экстракции и концентрирования золота как его сорбция в колонках янтарными смолами или активированным углём (Elsi et al.,

2007; Soylak et al., 2000), сорбция биомассой, обогащенной протеинами (Maruyama et al., 2014), или концентрация на анионите Dowex-1×8 (Бережная, Дубинин, 2017).

2.6.2. Технология подготовки проб к инструментальному анализу. Исследование содержания золота является более сложным, по сравнению с анализами на многие рудные элементы, ввиду его низких концентраций и зависит от каждого конкретного случая, требующего нестандартного подхода. Известны случаи высокой точности определения золота и серебра при анализе небольших навесок пробы (0.1–0.2 г) и относительно низкой степени измельчения (~170 мкм или 90 меш), (Alvarado, Petrola, 1989). Однако, в нашем исследовании, где требовалось анализировать небольшие навески (от нескольких сотен миллиграммов до первых граммов) проб, уделялось внимание гомогенизации материала. Пробы истирались до состояния пудры (сито 200 меш), чтобы избежать инкапсуляции золота и «эффекта самородка».

Определение содержаний золота в ЖМО проводилось с использованием метода атомной абсорбции с электротермической атомизацией (ААС). Применение ААС, возможно как в варианте пламенной атомизации, так и с использованием графитовой кюветы. Оно имеет многолетнюю историю (Терентьева и др., 1983), но практикуется и в настоящее время (Мягкая и др., 2017; Кравцова и др., 2022). Из-за низких содержаний золота в ЖМО и высоких содержаний мешающих анализу матричных элементов, прямые его определения в кислотных растворах, практически невозможны, даже с использованием чувствительного варианта ААС с электротермической атомизацией. Поэтому, золото предварительно концентрировалось путём экстракции его органическими сульфидами по описанной методике (Определение золота..., 2016). Существует и второй способ концентрации золота в анализируемой пробе - соосаждение его с теллуром (по: Чурсанов, Старовойтов, 2013). Методика соосаждения Au с Te была разработана для анализа руд и горных пород разнообразного состава с диапазоном содержаний металла от 20 до 10000 нг/г, а измерение его (а также платины, палладия и родия) в растворах осуществлялось методом ИСП-МС.

Методика экстракции золота из растворов с применением нефтяных сульфидов известна давно (Золотов, 1977). Нефтяные сульфиды нашли практическое применение как экстрагентыкомплексообразователи солей драгоценных и тяжелых металлов. Их комплексообразующие свойства обусловлены способностью устанавливать донорно-акцепторные связи с металлами путем передачи пары неподеленных электронов атома серы на вакантную электронную орбиталь металла. В проведенной, с участием автора, методической работе исследовались образцы гидрогенных и гидротермальных железомарганцевых корок, поднятых в северозападной части Тихого океана (табл. 2.7.), в которых содержания золота ранее были установлены. Кроме того, были изучены СО с аттестованным содержанием золота – ООПЕ 603 (СДО-6) и NOD-A-1. В настоящее время отечественные и зарубежные исследователи располагают лишь несколькими СО ЖМО, с достоверно аттестованным содержанием в них золота (Батурин и др., 2005; Бережная, Дубинин, 2017; Кубракова и др., 2020; Harris, Crocket, 1968; Hein et al., 2013; Mikhailik et al., 2021).

Таблица 2.7. Номера и местоположение образцов ЖМО подвергшиеся экспериментам по концентрированию золота органическими сульфидами и соединениями теллура.

Шифр пробы	Геоструктура	Район отбора
Kost 80/1	Трог Кашеварова	Охотское море
Med1945/6	Вулкан Медведева	Японское море
Zub 17/1	Гайот Зубова	Маршалловы острова
Ber 124	Массив Вулканологов	Берингово море
Det 13	Гайот Детройт	Императорский хребет

Примечание: гидрогенные корки - Kost 80/1 (трог Кашеварова, Охотское море (Михайлик и др., 2009)) и Zub 17/1 (гайот Зубова, Маршалловы острова) представляли собой поверхностный слой корок толщиной приблизительно 10–15 мм; Det 13(гайот Детройт, Императорский хребет (Михайлик и др., 2014г)) это центральный слой толщиной порядка 20 мм. Гидротермальные – Med 1945/6 (подводный вулкан Медведева, Японское море (Михайлик и др., 2014а)) и Ber 124 (Массив Вулканологов, Берингово море (Михайлик и др., 2023)) валовые пробы.

При подготовки проб к анализу на золото методом ААС их сначала разлагали открытым способом с использованием смеси плавиковой и соляной кислот, затем растворяли остаток в царской водке с последующей обработкой раствором соляной кислоты, а потом экстрагировали (концентрировали) золото из солянокислого раствора в виде комплексного соединения органическим сульфидом (дибутилсульфидом) в толуоле. Этот экстрагент характеризуется высокой избирательностью – вместе с золотом извлекается только палладий, который не мешает инструментальному определению золота. Определение выполняли по каждой пробе из двух параллелей ввиду предполагаемой значительной дисперсии золота в образцах. Навеска пробы составляла 2.0 г. Схема подготовки проб ЖМО к анализу на Au с помощью его концентрирования дибутилсульфидом была следующая:

1. Навески высушенного при t=105°С порошка проб массой 2 г помещали в стеклоуглеродные тигли.

2. Добавляли 15 см³ НF конц. и 5 см³ HCl конц. и оставляли на 10 часов.

3. Нагревали на электропечи тигли с раствором до появления паров HF и выпаривали «досуха».

4. Добавляли к сухому остатку 20 см³ «царской водки» (на 3 части HCl конц. + 1 часть HNO₃ конц.).

5. Выдерживали 20 минут и выпаривали раствор, снова добавляли 5 см³ «царской водки», выпаривали до влажных солей.

6. Добавляли 10 см³ HCl конц. и выпаривали до влажных солей.

7. Добавляли 5 см³ HCl конц. и выпаривали до влажных солей.

8. Добавляли 30 см³ раствора 1М HCl, доводили до кипения и фильтровали в стеклянные колбы, промывали горячим раствором 1М HCl.

9. Добавляли в колбы по 2 см³ дибутилсульфида в толуоле и экстрагировали в течение 5 мин.

10. Измеряли в экстрактах концентрацию Au на AAC спектрофотометре.

Также проведен эксперимент по концентрации золота из проб ЖМО путём его соосаждения с теллуром, по методике (Чурсанов, Старовойтов, 2013), которая была частично модифицирована нами. Осадок после соосаждения растворяли в смеси HCl конц. и H₂O₂ конц. в соотношении 1:1. Процедура подготовки проб выглядела следующим образом:

1. Навески порошка проб массой 2 г в фарфоровых лодочках помещали на 3 часа в муфельную печь при t=600°C для их минерализации.

2. Продукт минерализации переносился в стеклоуглеродные тигли.

3. Добавляли 20 см³ НF конц. в тигли и оставляли на 10 часов.

4. Нагревали на электропечи тигли с раствором до начала выделения паров HF и выпаривали «досуха».

5. Добавляли к сухому остатку 20 см³ «царской водки» (на 3 части HCl конц. + 1 часть HNO₃ конц.).

6. Выдерживали 20 минут, и выпаривали раствор, снова добавляли 5 см³ «царской водки», выпаривали до влажных солей.

7. Добавляли 10 см³ HCl конц. и выпаривали до влажных солей.

8. Добавляли 5 см³ HCl конц. и выпаривали до влажных солей.

9. Добавляли 30 см³ раствора 1М HCl, кипятили полученные растворы и фильтровали в стеклянные стаканы, промывали горячим раствором 1М HCl.

10. Добавляли 3 см³ раствора Те (металлического в азотной кислоте, концентрация 2 мг/см³).

11. Нагревали растворы на электропечи.

12. Добавляли 2 см³ 10% раствора $SnCl_2$ до появления устойчивой темной окраски осадка теллура, приливали еще 10 см³ избытка раствора $SnCl_2$, выполняли кипячение до осветления раствора.

13. Растворы фильтровали, обмывали стаканы горячей 2М HCl, фильтрат удаляли.
- 14. Осадок растворяли в 10 см³ смеси HCl конц. и H₂O₂ конц. в соотношении 1:1.
- 15. Растворы фильтровали, фильтрат промывали теплой 1М HCl и упаривали до 10 см³.
- 16. Измеряли в полученных растворах концентрацию Au на AAC спектрофотометре. Определение золота в пробах выполняли из двух параллелей.

2.6.3. Выбор методики определения золота в ЖМО. Содержание Аи в растворах проб, прошедших обе схемы его концентрирования, измерялось атомно-абсорбционным методом в режиме электротермической атомизации на спектрофотометре AA-6800 (Shimadzu, Япония). Предел обнаружения золота при методике его экстракции дибутилсульфидом составил 0.2 нг/г.

Методика соосаждения с теллуром оказалась менее надёжной, так как наряду с золотом соосаждалось и железо в количествах оказывающих влияние на точность определения золота. Отличительной же особенностью методики НСАМ 237-С является ее высокая селективность, позволяющая избавиться от влияния матричных компонентов. Дибутилсульфид совместно с золотом извлекает из раствора только палладий, и то при его содержаниях более 10 мг/дм³, нехарактерных для проб ЖМО. Нефтесульфиды являются довольно доступными и недорогими экстрагентами. Скорость и избирательность процесса экстракции металлов нефтяными сульфидами можно варьировать изменением состава водно-кислотной среды и корректировкой температуры раствора. К недостатку данной методики можно отнести только возможность окисления сульфидов до сульфоксидов при их контакте с водными растворами. По результатам проведенного эксперимента по выбору оптимальной схемы пробоподготовки мы остановились на методике экстракции золота дибутилсульфидом в толуоле.

Одной из сложностей, связанных с анализом проб с высоким содержанием железа, является сорбция золота оксигидроксидами железа, приводящая к занижению результатов определения. В этой связи нами была проверена полнота извлечения золота в органическую фазу из проб ЖМО с различным содержанием железа. Проведенный эксперимент показал отсутствие спектрального наложения сигнала железа на сигнал золота из-за отсутствия совместной экстракции этих элементов по методике HCAM 237-С. Сертифицированный раствор, содержащий золото (High-purity standards, USA), вводили в исследуемые пробы перед процедурой экстракции. Последующий анализ показал отсутствие значимых потерь золота в ходе пробоподготовки и завышения результатов определения (табл. 2.8). Относительное стандартное отклонение (relative standard deviation – RSD) составило 10% при содержании железа в пробе 18.8%, что является приемлемым результатом.

Таблица 2.8. Оценка полноты извлечения золота методом «введено-найдено» (*n*=5; *P*=0.95)

Шифр пробы	Содержание Fe в пробе, %	Введено Аи	Найдено, Аи	RSD, %
			мг/дм ³	
Med1945/6	0.18	0.040	0.039	2.5
Det 13	18.8	0.040	0.036	10.0

По методике экстракции Au органическими сульфидами было выполнено определение валового содержания золота и дана метрологическая оценка результатов анализа для CO конкреций железомарганцевых ГСО 5375-90 (ООПЕ 603) и NOD-A-1 Геологической службы США (табл. 2.9) и проб ЖМО (табл. 2.10).

Таблица 2.9. Результаты определения золота в СОС конкреций железомарганцевых ООПЕ 603 и NOD-A-1, нг/г.

COC/CRM	Аттестовано	Найдено (n=5)	RSD, %
ООПЕ 603	10±6	12±5	23.01
NOD-A-1	<9	13-240	-

Таблица 2.10. Результаты определения золота в железомарганцевых корках, нг/г.

Шифр пробы	(X±Δ)*
Kost 80/1	18±6
Med1945/6	17±5
Zub 17/1	2.1±0.6
Ber 124	2.2±0.7
Det 13	0.20±0.06

Полученное нами при анализе стандарта ООПЕ 603 значение RSD=23.01% хорошо коррелирует с данными (Кубракова и др., 2020) по определению золота в СО железомарганцевых корок GSMC-1, -2, CDO-4, -5 по методике предварительного концентрирования порошкообразным сорбентом ПОЛИОРГС-IV, проведенном, как и в нашем случае, с последующим электротермическим ААС анализом. Величины RSD в вышеупомянутой работе составили от 20.8 до 69.4%, что может говорить о достаточно неоднородном распределении золота в изученных СО ЖМО, поскольку инструментальное RSD не превышало 4.0%.

Определения Е.Д. Бережной и А.В. Дубининым (2017) содержания золота в стандартном образце NOD-A-1 также имеют невысокую сходимость. Из восьми замеров в двух ими были получены содержания Au - 8 и 11 нг/г на сухое вещество, а в остальных шести - ниже предела обнаружения (0.2 нг/г). Для решения этой проблемы авторами предлагается увеличение массы анализируемой навески, которая в их эксперименте составляла 0.4–0.8 г высушенной пробы. В своей работе мы также анализировали содержание золота в стандартном образце NOD-A-1. Были взяты 4 навески по 2 г сухого образца. Разброс значений в широком диапазоне (13, 22, 240 и 130 нг/г) превысил допустимое расхождение. Поэтому, результат анализа нельзя было признать удовлетворительным. На известном интернет-ресурсе GeoReM содержание золота в стандарте NOD-A-1 также отмечается как сомнительное (uncertain) – <9 нг/г. По всей видимости, для достижения удовлетворительной точности определения содержания золота в указанном CO необходимо еще больше увеличивать массу анализируемой навески.

Большие погрешности определения концентрации Au в ЖМО могут быть связаны с присутствием в образцах зерен самородного золота. Таковые были установлены в железомарганцевых корках северо-западной части Тихого океана, с применением аналитической сканирующей электронной микроскопии (рис. 2.9) (Иванов и др., 2021).



Рисунок 2.9. СЭМ-изображения и ЭДС-спектры состава (мас. %) микрозерен интерметаллического соединения Au, Ag и Cu из 1) Fe-Mn корки гайота Ильичёва и 2) гайота Вулканолог (Магеллановы горы). Состав зерен: 1) Ag – 8,44; Au – 64,19; Cu – 27,36 mas.%; 2) Ag – 7,19; Au – 31,39; Cu – 56,66.

Исследованные нами пробы ЖМО содержат золото в достаточно широком диапазоне – от 0.2 до 18 нг/г (табл. 2.10). После статистической обработки в соответствии с ОСТ 41-08-212-

04 полученные результаты были признаны удовлетворительными и отвечающими нормам погрешности при определении химического состава минерального сырья. Относительная погрешность (среднеквадратичные отклонения) результатов анализа не превышала 30%.

Добавим, что в образце Det 13 с гайота Детройт ранее был определен широкий набор химических элементов, в том числе платиноидов и золота, методом ИСП-МС по методике сорбционного концентрирования на анионите Dowex-1×8 (Бережная и др., 2021). Анализ корки проводился послойно, и было проанализировано 7 слоев изучаемого образца. Содержание золота в различных слоях варьировало от 0.2 до 1.0 нг/г, с его содержанием в центральной части 0.3 нг/г. Нами были получены сопоставимое значения содержания золота в этом образце (для его центрального слоя) по методике экстракции золота дибутилсульфидом в толуоле – 0.20 ± 0.06 нг/г.

Методика экстракции золота с дибутилсульфидом в толуоле показала свое преимущество для целей анализа ЖМО, по сравнению с процедурой соосаждения с теллуром, в связи с ее высокой селективностью, позволяющей избавляться от влияния таких матричных компонентов, как железо, спектральных линий которого при ААС определении накладываются на спектральные линии золота. ААС определение золота в исследованных образцах ЖМО по предлагаемой методике дало более высокие результаты, по сравнению с ИСП-МС методом, отвечающим требованиям геохимического анализа. Однако, электронно-микроскопическое исследование железомарганцевых корок северо-западной части Тихого океана (Mikhailik et al., 2021) выявило присутствие в них золотых микрозерен, которые могут осложнять процедуру подготовки ЖМО к анализу и вызывать методические сложности.

Глава 3. Железомарганцевые корки дальневосточных окраинных морей

Железомарганцевые образования (металлоносные осадки, ЖМ-прослои, конкреции и корки) широко распространены в Японском и Охотском море, и, в меньшей степени, в Беринговом море. Геологическому строению окраинных морей посвящен ряд публикаций (Строение ..., 1964; Геордекян и др., 1976; Уткин, 1987; Основные черты..., 1978; Гнибиденко 1979; Точилина, 1980; Гнибиденко, 1982; Геологическое строение..., 1982; Лихт и др., 1983; Берсенев, Школьник, 1984; Астахов, 1986; Берсенев и др., 1987; Горбаренко и др., 1988; Съедин, 1989; Большаков и др., 1989; Леликов, Маляренко, 1994; Астахова, 2000; Леликов и др., 2002; Геология дна..., 2004; Дальневосточные моря..., 2007; Леликов, Емельянова, 2007; Селиверстов, 2009; Павлюткин, Голозубов, 2010; Волохин, 2013; Голозубов и др., 2017; Stewart et al., 1973; Shor, Fornari, 1976; Rubinstone, 1985; Scholl et al., 1986; Вагапоv et al., 1991). Железомарганцевые корки в окраинных морях залегают как на вулканических, так и невулканических подводных горах и поднятиях.

3.1. Железомарганцевые корки Японского моря

В пределах Японского моря железомарганцевые корки изучались на подводных возвышенностях Тарасова, Беляевского, Медведева, Мацу, на подводных возвышенностях Алпатова, Первенца, Галагана, Ямато, и др. (рис. 3.1) (Гершанович, 1951; Пущин и др., 1975; Грамм-Осипов, Репечка, 1975; Штеренберг и др., 1986, Скорнякова и др., 1987; Горшков и др., 1992; Астахова, Введенская, 2003, Астахова, 2007; Астахова, 2008; Михайлик, 2009; Астахова и др., 2010; Батурин, 2012; Михайлик и др., 2014а; Астахова и др., 2014; Астахова и др., 2015; Колесник, Астахова, 2018; Астахова и др., 2019; Астахова, 2021).



Рис. 3.1. Распространение железомарганцевых образований в Японском море (по данным Астахова, 2021).

3.1.1. Морфология и внутреннее строение железомарганцевых корок

По внешнему облику, морфологии и внутренней структуре железомарганцевых корки Японского моря могут быть подразделены на несколько групп.

Среди железомарганцевых корок, драгированных с подводных вулканов в Японском море, выделены: 1 – широкораспространенные в пределах глубоководных котловин слоистые и массивные корки, поднятые без субстрата (рис. 3.2a, б); 2 – в небольшом количестве представлены образцы жерловых брекчий, пропитанных гидрооксидами марганца и железа (рис. 3.2в); 3 – редковстречающиеся железомарганцевые корки, поднятые в пределах морфоструктур континентального склона (возв. Евланова) (рис. 3.2г). Три этих типа резко отличаются по внешнему виду.



Рис. 3.2. Образцы железомарганцевых образований Японского моря: а, е - Fe-Mn корка подводного вулкана Медведева; б, д – Fe-Mn корки подводного вулкана Беляевского; в – обломки вулканических пород, пропитанные Fe-Mn оксигидроксидами (возв. Гэббас) г - Fe-Mn корка континентального склона Корейского полуострова.

Большая часть образцов железомарганцевых корок Японского моря представлена хрупкими рудными образованиями смоляно-черного цвета с сильным металлическим или матовым блеском на изломе. Толщина корок изменяется от 2 до 7 см, однако в литературе имеются данные о толщине корок до 35 см (Астахова, 2021). В большинстве случаев нижние слои корок более массивные. В основании таких образцов углубления и ямки, чередующиеся с небольшими по высоте выступами, заполнены желтовато-серой рыхлой глиной (рис. 3.2д).

Вулкан Медведева. На вулкане Медведева наряду с обычными жерловыми брекчиями подняты *мелкообломочные брекчии* с обломками, замещенными буровато-зеленым

нонтронитом и сцементированными марганцеворудным веществом (рис. 3.2е). Подобные брекчии отмечались и на подводной возвышенности Первенца (Астахова и др., 2019). В Японском море на подводной возвышенности Витязя были подняты гравийно-галечные конгломераты, состоящие из плохосортированного материала, сцементированного гидроксидами марганца (тип цемента – базальный). Верхние части конгломератов покрыты коркой (толщиной до 5-6 см) слоистых почковидных агрегатов, также сложенных гидроксидами марганца (Астахова и др., 2015).

Вулкан Беляевского. С подводной возвышенности Беляевского были подняты Мпрудные брекчии с заполнителем, представленным Fe-Mn рудным материалом (Михайлик, 2009; Михайлик и др., 2014а). В матриксе брекчий присутствуют и единичные железомарганцевые микроконкреции с характерной концентрически-слоистой структурой (рис. 3.3). Количество обломоков в этих брекчиях составляет около 80%. Верхние части образцов покрыты Mnкоркой с крупнослоистой текстурой. Здесь наблюдается чередование слоев различного цвета: от серого, стально-серого до черного. Слои субпараллельны (конформны) поверхностям нижних частей корок.



Рис. 3.3. Микроконкреция в мелкообломочной Мп рудной брекчии подводного вулкана Беляевского (образец 2069/2-П7).

Еще одним малоизученным морфологическим типом железомарганцевых корок Японского моря являются светло-коричневые уплощенные плиткообразные образования (рис. 3.2 г), встреченные в пределах шельфовых областей. Субстрат таких плиток неизвестен, а их толщина составляет 10-15 мм. На изломе наблюдается тонкослоистая структура. Проведенные исследования с использованием сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) позволили выделить структуры, наиболее часто встречающиеся в основной массе железомарганцевых корок (рис. 3.4). При больших увеличениях наблюдается пористое или ячеистое строение рудной массы корок. Размер пор составляет от долей до нескольких микрон. На фоне преобладающей колломорфной массы выделяются участки с петельчатым или сетчатым строением рудного вещества. Отдельные участки характеризуются глобулярным строением с размером глобул от 20 до 300 мкм. Поверхность глобул гладкая, шероховатая или бугорчатая. Некоторые более крупные глобулы диаметром порядка 20-40 мкм представляют собой агрегаты, состоящие из более мелких глобул диаметром около 5 мкм. Поверхность отдельных глобул покрыта сетью трещин, возможно, за счет процессов *д*егидратации (Михайлик, 2009; Михайлик и др., 2014а)



Рис. 3.4. Структуры железомарганцевых корок Японского моря: А – коломорфная, Б – волокнистая, В – ячеистая, Г – сетчатая (Михайлик, 2009; Михайлик и др., 2014а).

Для рыхлых участков корок характерно колломорфно-кавернозное строение с размерами каверн от десятков микрон до 0.5 мм или более. Колломорфно-зернистое строение обусловлено наличием в колломорфной массе зерен различного размера и габитуса, часть из которых может иметь аллотигенную природу (Михайлик, 2009; Михайлик и др., 2014а).

Изучение аншлифов показало, что распределение основных рудных агрегатов весьма сложное. В корках наблюдаются латеральные переходы из одного агрегатного состояния в другое. Характерна колломорфная структура основной массы, но встречаются и натечные формы чередующихся слоев минералов. От субстрата вверх по разрезу наблюдается чередование ажурных слоёв с различной отражательной способностью. Толщина слоёв может возрастать. При этом там, где их мощность достаточно большая (1 см и более), видны створки диатомовых водорослей и их детрит (рис. 3.5).





Характерно, что брекчированные корки, имеющие разнообразную окраску, приурочены только к вулканическим поднятиям.

3.1.2. Минеральный состав железомарганцевых корок

Минеральный состав корок Японского моря изучался с разной степенью детальности (Штеренберг и др., 1986; Горшков и др., 1992; Михайлик, 2009, Астахова и др., 2010; Михайлик и др., 2014а). Наиболее подробно исследовались гидротермальные железомарганцевые корки подводного вулкана Беляевского в Центральной котловине Японского моря. Проведенное ранее изучение одного из образцов железомарганцевой корки вулкана Беляевского показало закономерное изменение состава от мономинерального бёрнесситового в нижних частях корки к бёрнессит-тодорокитовому в средних и верхних частях (Штеренберг и др., 1986). В то же время был отмечен неравномерный характер распределения этих минералов, частое срастание бёрнессита с тодорокитом и присутствие вернадита (δ-MnO₂), объясняемого вторичным окислением первых двух минералов (Штеренберг и др., 1986). Дальнейшие исследования расширили список слагающих корки марганцевых минералов, дополнив его клинобёрнесситом, 14Å Са-бёрнесситом и безжелезистым вернадитом (Горшков и др., 1992). Позже также было установлено присутствие манганита и пиролюзита (Михайлик и др., 2014а; Mikhailik, 2007) –

минералов, распространенных в марганцевых рудах осадочного происхождения и в низкотемпературных жильных рудах.

Если оценивать общую картину, то наиболее распространенными минералами, слагающими массивные, брекчированные или крупнослоистые железомарганцевые корки вулканических поднятий Японского моря (группа I) являются бёрнессит и тодорокит. Реже встречаются пиролюзит, манганит и вернадит.

Ниже приведем основные характеристики марганцевых минералов, наиболее часто встречающихся в железомарганцевых корках подводных поднятий Японского моря.

Бёрнессит (Na, Ca) (Mn₇O₁₄ $3H_2O$) иногда находится в срастании с тодорокитом в колломорфных выделениях. Среди гидроокислов марганца бёрнессит образует тонкокристаллические землистые выделения, мягкие, сравнительно трудно поддающиеся шлифовке. Под микроскопом в отраженном свете минерал характеризуется низким отражением (16-18%), а в землистых скоплениях слабо действует на поляризованный свет.

Тодорокит (Mn^{2+} , Mg, Ca, Na, K)₂ $Mn_5^{4+}O_{12}$ 3H₂O является одним из распространенных рудообразующих минералов В железомарганцевых Он обычно образует корках. тонкозернистые, скрытокристаллические минеральные срастания среди коллоидных гидроокислов марганца. Для тонкокристаллической разности тодорокита, являющейся одной из его наиболее распространенных форм, характерны темно-бурый и буровато-коричневый цвета, полуметаллический блеск, коричневый цвет черты и порошка. В отраженном свете его цвет меняется от светло-серого до темно-серого в зависимости от размера зерен. Отражение минерала высокое и составляет для тонкокристаллических разностей тодорокита 21%, а для более крупнокристаллических – 25%. Двуотражение в тонкокристаллических разностях слабозаметно, в то время как в крупнокристаллических выражено более отчетливо. Минерал сильно анизотропен с цветными эффектами от светло-серого до серовато-белого. Характерны яркие, особенно в иммерсии, буровато-красные внутренние рефлексы.

Пиролюзит (MnO₂) имеет цвет от черного (в землистых и скрытокристаллических агрегатах) до стально-серого, буровато-серого в кристаллических агрегатах. Иногда наблюдается синеватая побежалость. Блеск от тусклого до полуметаллического; шелковистый у тонковолокнистых агрегатов. Трудно отличается от других минералов-оксидов и гидроксидов Mn, особенно в землистых и скрытокристаллических агрегатах. Растворяется в HCl с выделением Cl₂.

Манганит (γ-MnOOH) имеет темный стально-серый до черного цвет. Блеск полуметаллический (кристаллы) либо тусклый (мелкозернистые агрегаты). Слабо

просвечивается в тонких сколах. Хрупкий. Излом неровный до ступенчатого. Частично растворяется в концентрированной HCl (с выделением Cl₂) и концентрированной H₂SO₄.

Асболан (Co,Ni)_{2-x}Mn⁴⁺(O,OH)₄·nH₂O) обычно черный с синим оттенком, блеск стеклянный. Может содержать до 32% CoO и до 11% NiO. В большинстве случев аморфный, образующий сажистые порошкообразные или землистые массы и тонкопористые натечные агрегаты.

Вернадит (δ -MnO₂). Визуально плотные разности вернадита имеют смоляно-черный цвет, раковистый излом, сильный стеклянный блеск и характерный темно-коричневый цвет порошка и черты. При растворении порошка в H₂SO₄ (1:1) без подогрева раствор окрашивается в лиловый цвет. В отраженном свете минерал изотропен, обладает типичным колломорфным строением, которое отчетливо проявляется при быстром травлении полированной поверхности аншлифа слабым раствором серной кислоты, содержащим каплю перекиси водорода.

3.1.3. Гидротермальные корки вулкана Беляевского

Условия залегания и возраст железомарганцевых корок. Вулкан Беляевского расположен почти в центре Центральной котловины и представляет двухвершинную базальтовую постройку, вытянутую в меридиональном направлении (рис. 3.6) и возвышающуюся над ложем Центральной котловины на 1000 – 1330 м. Субстратом для корок являются вулканические породы, возраст которых, установленный калий-аргоновым методом, составляет 12.0±1 и 4.4±0.3 млн лет (средний миоцен-плиоцен) (Леликов и др., 2001; Съедин, Емельянова, 2006; Леликов, Емельянова, 2007). Для этих вулканических пород характерна высокая пористость. Суммарный объем пор в базальтах достигает 40%, что свидетельствует о высокой флюидонасыщенности исходной магмы (Свининников, Съедин, 1984; Прокудин и др., 2018). Плоские и остроугольные обломки Мп-корок были подняты с глубины 2500 – 2200 м, с привершинной части вулкана Беляевского. Твердый субстрат железомарганцевых корок составляют миндалекаменные лавы, туфы базальтов и вулканокластические брекчии. Корки высокомарганцовистые, содержат от 22 до 51% Мп и менее 1% Fe (Михайлик и др., 2014а; Астахова и др., 2010). Для Мп-корок станции 2069 характерно крупнослоистое и брекчиевое строение (Михайлик. 2009; Михайлик и др., 2014а). Толщина корок варьирует от 1 до 8 см, достигая в максимальном сечении 12 см (Скорнякова и др., 1987). В корках встречаются тонкие линзы известковистого материала с позднеплейстоценовыми фораминиферами, что позволяет считать их возраст плейстоценовым или позднеплиоцен-плейстоценовым (Скорнякова и др., 1987).



Рис. 3.6. Батиметрия подводного вулкана Беляевского и положение станций драгирования (Михайлик и др., 2014).

Микротекстуры и микроструктуры железомарганцевых корок. Электронномикроскопические изображения свидетельствуют о сложном строении и многообразии микротекстур и микроструктур марганцевых корок (рис. 3.7). Железомарганцевые корки вулкана Беляевского имеют смоляно-черный или стально-серый цвет. Внешняя поверхность корок обычно гладкая или мелкобугорчатая, с мелкими сосцевидными бугорками на поверхности, полостями и порами, размером от нескольких до сотен микрон.

Основная часть изученных образцов характеризуются брекчиевым строением, которое выражено в наличии несортированных фрагментов марганцевых корок дресвяной и песчаной размерности и микроконкреций, заключенных в глинисто-известково-марганцевом матриксе и оксидно-марганцевом цементе (рис. 3.7 а, б). Встречаются замещенные оксигидроксидами марганца бывшие фосфатно-карбонатные (?) биофрагменты (рис. 3.7 б) и кремнистый биодетрит, преимущественно пеннатные диатомеи (рис. 3.7 г). В марганцевом цементе прису-



Рис. 3.7. Микроструктуры и микротекстуры железомарганцевых корок вулкана Беляевского

a — микробрекчиевое строение нижнего слоя корки 2069-2-5, состоящего из несортированных обломков Мп-корок и микроконкреций, заключенных в марганцевом цементе. δ — корка с концентрически-зональными марганцевыми микроконкрециями (*Mc*) и раковинным биодетритом (*Bd*), замещенным тодорокитом (сп. 6/25), погруженными в бёрнесситовый цемент (сп. 7/25 и 8/25) с трещинами обезвоживания марганцевого геля (в нижней и правой части фото). Обр. 2069-П4. e — колломорфная структура марганцевой корки. Обр. 2069-2-5. e — манганит (*Mn*) в вернадит-бёрнессит-манганитовой корке 2069-2/2a, с реликтами диатомей (*Diat.*). d — обрастание стенок пор в Мп-корке кристаллами пиролюзита. Обр. 2069-2/2a, e — фрагмент микробрекчированной корки, с порами, заполненными алеврито-пелитовым матриксом. Обр. 2069-2/2a. \mathcal{H} — дресвянисто-песчаный слой марганцевой корки, сложенный зернами гидроманганита (сп. 12/13 и 11/13) с крустифицированным обрастанием их бёрнесситом (сп. 6/30). Кристаллы медистого золота и самородного серебра в обломках манганита. Обр. 2069-2/2a. 3 — эллиптическое зерно родохрозита (*Rh*), замещаемого по трещинам спайности (показаны пунктиром) манганитом (*Mn*) или бёрнесситом (*Bir*). Обр. 2069-2-5. тствуют многочисленные неровные трещины – свидетельства обезвоживания марганцевого геля (рис. 3.7 б). Отдельные участки корок обладают колломорфной структурой, образованной срастанием концентрически-зональных одноядерных и многоядерных микроглобул (рис. 3.7 в). В некоторых марганцевых слойках проявлена обломочная структура, образовавшаяся в результате растрескивания, обособления обломков (0.01-0.2 мм), ИХ разворота И незначительного перемещения, с заполнением образовавшихся пор и трещин тонкообломочным и глинистым материалом (рис. 3.7 е). Химический состав минералов, слагающих обломки, близок к бёрнесситу (табл. 3.1, сп. 18/03). На стенках пор и в трещинах некоторых Mn-корок кристаллов (рис. 3.7 д), ранее диагностированных рентгенонаблюдаются щетки дифрактометрическим методом как пиролюзит (Михайлик и др., 2014a; Mikhailik, 2007). В брекчиевидных корках наблюдаются крупные зерна манганита и гидроманганита (рис. 3.7 ж, табл. 3.1, сп. 11/13, 12/13 и 14/14) с крустифицированным обрастанием их бёрнесситом (рис. 3.7 ж, сп. 6/30). Встречаются эллиптические зерна минерала, вероятно, заполняющего камеры мелких фораминифер, с хорошо выраженной спайностью по ромбоэдру (рис. 3.7 з). Состав основной массы зерна отвечает родохрозиту (Rh), а минералов, развивающихся по трещинам спайности, – манганиту и бёрнесситу (рис. 3.7 з, табл. 3.1).

Минеральный состав железомарганцевых корок по данным ренгеновского дифрактометрического анализа. Марганцевые минералы-оксиды нередко находятся в тончайшем переслаивании. взаимопрорастании или В микровыделениях сложной конфигурации, что препятствует их сепаратному извлечению для рентгеноструктурного изучения. Поэтому дифрактограммы (рис. 3.8.) чаще показывают интегрированную картину смеси различных минералов. В образце трехслойной корки 2069-2-5, тонкий (2 мм) верхний слой сложен 7Å гироксидом марганца (бёрнесситом), а середина – сложной смесью тодорокита, бёрнессита, пиролюзита, манганита и вернадита, с примесью опала-КТ и биогенного опала-А диатомей. Присутствие опала выражено аморфным горбом на дифрактограммах, в интервале углов 20 между 17° до 33° (рис. 3.22, обр. 2069-2-5, нижняя и средняя части корки). Нижний, брекчиевый, слой корки 2069-2-5 имеет бурый цвет и полиминеральный состав. В нем преобладают тодорокит и вернадит, вероятно присутствие пиролюзита, манганита и гетита. Отражения с d/n = 3.65 и 2.84Å, вероятно, принадлежат родохрозиту (рис. 3.8.).

Дифрактограмма образца 2069-2-3 весьма схожа с дифракционной картиной верхней части корки 2069-2-5. Обе отражают мономинеральный бёрнеситовый состав тонкого (2-3 мм) поверхностного слоя в обоих образцах. В образце 2069-2-15-2 представлена смесь тодорокита, бёрнессита и пиролюзита, со следовыми количествами кварца. Образец 2069-2п7, по-



Рис. 3.8. Дифрактограммы марганцевых корок вулкана Беляевского *Bir* - бёрнессит, *Td* - тодорокит, *Pyr* - пиролюзит, *Mn* - манганит, *Ver* – вернадит, *Mgs* - магнезит, *Rh* - родохрозит, *Gth* - гётит, *Q* - кварц, *Opal-CT* – опал-кристобалиттридимит, *Chl* - хлорит.



Рис. 3.9 Зависимость содержания Mn от O в породообразующих марганцевых минералах корок вулкана Беляевского по данным микрозондового анализа

А – в минералах в целом, В – за вычетом кислорода, связанного с Na, K, Mg, Ca, Ba, Sr, Fe, Si, Al и P. Марганцевые корки: 1 – обр. 2069-2/2a, 2 - обр. 2069-П4, 3 - обр. 2069-2-5.

видимому, представляет смесь манганита, тодорокита и бёрнессита с примесью вернадита (рис. 3.8). На электронно-микроскопических фотографиях манганит также узнается по удлиненнопризматическому габитусу кристаллов (рис. 3.7г) и присутствию характерных двойников срастания и крестовидных двойников.

Химический состав породообразующих минералов. По данным микрозондового анализа образцов Мп-корок вулкана Беляевского, отношения атомных количеств O/Mn в породообразующих минералах варьирует от 0.84 до 2.4, преимущественно от 1:1 до 2:4, что отражает большой диапазон степени окисленности Mn и минералогическое разнообразие слагающих корки оксигидроксидов Mn (рис. 3.9).

В Fe-Mn корках вулкана Беляевского породообразующими являются марганцевые минералы группы псиломелана-пиролюзита. Преобладают минералы марганца, не содержащие железа (табл. 3.1). Их составы соответствуют формульным выражениям манганозита, манганита, бёрнессита (или манжироита?), тодорокита, пиролюзита, вернадита или некоторых других минералов марганца. Железомарганцевые и хромистые минералы редки.

В колломорфных слоях корок (рис. 3.7в) ядра микроглобул (темные на фото) содержат больше Na, Ca, Ba, молекулярной воды и около 1/3 марганца низшей степени окисленности (Mn^{2+}). В формульном выражении химический состав ядер микроглобул весьма близок (табл. 3.1, сп. 34, 35, 37, 38). Светлые оболочки глобул содержат меньше молекулярной воды, щелочных и щелочноземельных элементов. Общее содержание Mn в них ниже и преобладает, по-видимому, Mn^{4+} (табл. 3.1, сп. 33, 39, 40). Изменение состава марганцевых оксидов от ядра к оболочкам микроглобул свидетельствует о смене восстановительных (или субокислительных) условий осаждения Mn на стадии образования зародышей микроглобул окислительными при формировании их светлых оболочек. Однако в Mn-цементе, заполняющем пространство между микроглобулами и окаймляющем стенки пор, оксиды марганца могут содержать больше воды и Mn^{2+} (табл. 3.1, сп. 36).

											Ma	ргани	евая	корка	ı 2069	-∏4
Сп.	%	0	Na	Mg	Al	Si	Р	S	Cl	Κ	Ca	Mn	Sr	Ba	Σ	Формула, минерал
1/25	Bec.	25.27	0.70	0.89			0.33	0.26	0.15	1.02	1.01	46.24	0.38	3.93	80.18	Mg Ba Na K Ca P Sr $(Mn Mn) O \cdot nH O$
	At.	60.85	1.17	1.41			0.41	0.31	0.16	1.01	0.97	32.43	0.17	1.10		Тодорокит
2/25	Bec.	29.97	1.99	1.63					0.47	1.18	0.93	48.30			84.40	$Na_{0.08}Mg_{0.07}K_{0.03}Ca_{0.02}(Mn^{2+}_{0.03}Mn^{4+}_{0.91})O_{2.00}\cdot H_2O$
	At.	63.02	2.91	2.26					0.44	1.02	0.78	29.58				Вернадит
3/25	Bec.	30.68		0.47		0.32	0.24			0.15	0.41	56.55			88.82	$Mg_{0.020}Si_{0.012}P_{0.008}Ca_{0.011}K_{0.004}(Mn^{2+}, Mn^{4+})_{1.07}(O, OH^{-})_{2}$
	At.	63.93		0.65		0.38	0.26			0.12	0.34	34.32				Манганит
6/25	Bec.	30.22	0.98	1.39					0.30	1.12	0.68	49.08		1.81	85.58	$Mg_{0.36}Na_{0.22}K_{0.18}Ca_{0.11}Ba_{0.08}(Mn^{2+}_{0.11}Mn^{4+}_{5.57})O_{12}\cdot 5.7H_2O$
	At.	64.04	1.45	1.94					0.28	0.98	0.58	30.29		0.45		Тодорокит
7/25	Bec.	27.03	3.40	0.62					0.35	1.55	0.71	47.21			80.87	$Na_{1.14}K_{0.33}Mg_{0.21}Ca_{0.15}(Mn^{2+}_{1.34}Mn^{4+}_{5.78})_{7.12}O_{14}\cdot nH_2O$
	At.	60.57	5.30	0.92					0.35	1.42	0.64	30.81				Бёрнессит
8/25	Bec.	25.05	3.19	0.64					0.40	1.35	0.70	45.00			76.34	$Na_{1.14}K_{0.31}Mg_{0.23}Ca_{0.16}(Mn^{2+}_{1.76}Mn^{4+}_{5.56})_{7.32}O_{14}\cdot nH_2O$
	At.	59.92	5.31	1.00					0.44	1.32	0.67	31.35				Бёрнессит
9/25	Bec.	26.94		0.28		0.40	0.17				0.26	56.75			84.79	$Mg_{0.013}Si_{0.017}Ca_{0.008}P_{0.007}(Mn^{2+}_{0.55}Mn^{4+}_{0.67})O_2 \cdot H_2O$
	At.	61.13		0.41		0.51	0.20				0.24	37.51				Гидроманганит?
11/25	Bec.	32.72	1.31	1.56					0.23	1.19	0.59	48.52		1.45	87.58	$Mg_{0.38}Na_{0.30}K_{0.18}Ca_{0.09}Ba_{0.06}Mn^{4+}{}_{5.18}O_{12}\cdot 4.6H_2O$
	At.	65.72	1.84	2.06					0.21	0.98	0.47	28.38		0.34		Тодорокит
12/25	Bec.	29.39	0.57	0.49		0.39	0.28			0.22	0.35	55.40			87.09	$Na_{0.027}Mg_{0.022}Si_{0.015}P_{0.01}Ca_{0.01}K_{0.01}(Mn^{2+}_{0.30}Mn^{4+}_{0.80})O_2 \cdot H_2O$
	At.	62.75	0.85	0.68		0.47	0.31			0.19	0.30	34.45				Манганит
13/25	Bec.	27.83		0.28		0.40	0.20				0.32	57.26			86.29	$Mg_{0.014}Ca_{0.009}P_{0.007}(Mn^{2+}, Mn^{4+})_{1.22}(O,OH)_{2.00}$
	At.	61.64		0.42		0.51	0.22				0.28	36.94				Манганит, примесь $SiO_2 \cdot nH_2O$ (~1 wt.%)
14/25	Bec.	24.04	1.24	1.84	0.39		0.18	0.26	0.21	0.92	0.93	45.05		0.75	75.80	$Na_{0.07}Mg_{0.09}Al_{0.02}P_{0.01}Ca_{0.03}K_{0.03}Ba_{0.01}(Mn^{2+}_{0.42}Mn^{4+}_{0.69})O_2 \cdot 2H_2O$
	At.	59.20	2.12	2.98	0.57		0.23	0.31	0.23	0.92	0.92	32.30		0.21		Гидроманганит
15/25	Bec.	24.57	1.18	1.94	0.20			0.19		0.97	0.84	46.26		0.47	76.63	$Mg_{0.10}Na_{0.07}K_{0.03}Ca_{0.03}Al_{0.01}Ba_{0.004}Mn_{1.114}(O,OH)_{2}H_{2}O$
	At.	59.72	2.00	3.11	0.29			0.23		0.96	0.82	32.74		0.13		Гидроманганит
6/3/10	Bec.	29.63				0.45	0.24		0.20		0.33	57.57			88.42	$(Si_{0.017}Ca_{0.009}P_{0.009})_{0.035}(Mn^{2+}Mn^{4+})_{1.132}(O,OH)_{2.00}$
	At.	63.05				0.55	0.27		0.19		0.28	35.67				Манганит
1	Bec.	29.83	3.63	0.82					0.39	1.33	0.85	47.86			84.72	$(Na_{1.10}K_{0.26}Mg_{0.25}Ca_{0.16})_{1.77}Mn^{2+}{}_{0.17}Mn^{4+}{}_{6.37}O_{14}\cdot 7H_2O$
	At.	62.29	5.27	1.12					0.37	1.14	0.71	29.10				Бёрнессит
3	Bec.	26.75	0.98	1.04	0.22		0.30	0.29	0.18	1.01	0.97	47.32	0.54	2.93	82.53	$Na_{0.28}Mg_{0.25}K_{0.19}Ca_{0.18}Ba_{0.16}P_{0.07}A\overline{I_{0.06}Sr_{0.05}Mn^{2+}}_{1.78}Mn^{4+}_{4.54}O_{12}\cdot\delta H_{2}O$
	At.	61.28	1.57	1.57	0.30		0.35	0.33	0.18	0.95	0.89	31.57	0.23	0.78		Тодорокит
4	Bec.	28.92			0.25	0.55	0.17		0.16		0.26	57.53			87.85	$Ca_{0.007}Si_{0.022}Al_{0.010}P_{0.006}Mn^{2+}_{0.54}Mn^{4+}_{0.62}O_{2}\cdot 0.8H_{2}O$
	At.	62.32			0.32	0.68	0.19		0.15		0.23	36.11				Манганит
5	Bec.	28.38	3.06	0.69					0.39	1.21	0.76	45.86			80.36	$Na_{0.96}K_{0.25}Mg_{0.22}Ca_{0.15}Mn^{2+}_{0.17}Mn^{4+}_{6.37}O_{14}$, nH_2O
	At.	62.66	4.70	1.00					0.39	1.10	0.67	29.49				Бёрнессит
6	Bec.	29.63				0.45	0.24		0.20		0.33	57.57			88.42	$Si_{0.017}Ca_{0.009}P_{0.009}Mn^{2+}_{0.33}Mn^{4+}_{0.80}O_2 \cdot 0.7H_2O$
	At.	63.05				0.55	0.27		0.19		0.28	35.67				Манганит

Таблица 3.1. Химический состав породообразующих минералов железомарганцевых корок вулкана Беляевского

																		Продолжение таблицы 3.1
												Марга	нцев	ая к	корк	a 2	069-2	2-5
Сп.	%	0	Na	Mg	Al	Si	Р	Cl	Κ	Ca	Ti	Mn	Fe	Sr	Ba	L	Σ	Формула, минерал
19	Bec.	31.86	1.36	1.61	0.23				1.40	0.57		50.56		0.55	2.3	2 9	0.46	$Mg_{0.40}Na_{0.36}K_{0.22}Ba_{0.10}Ca_{0.09}Sr_{0.04}Mn^{2+}{}_{0.02}Mn^{4+}{}_{5.53}O_{12}\cdot 3.6H_2O$
	At.	63.85	1.90	2.12	0.27				1.15	0.46		29.51		0.20	0.5	4		Тодорокит
20	Bec.	31.23	1.44	1.48		0.08		0.17	1.30	0.46		50.15		0.44	2.6	5 8	9.41	$Na_{0.35}Mg_{0.38}K_{0.21}Ba_{0.12}Ca_{0.07}Sr_{0.03}Si_{0.02}$ (Mn ²⁺ _{0.14} Mn ⁴⁺ _{5.47})O ₁₂ ·4H ₂ O
	At.	63.68	2.04	1.99		0.10		0.16	1.09	0.37		29.78		0.16	0.6	3		Тодорокит
25	Bec.	30.62	1.95	2.40					1.17	0.50	0.36	53.75	0.63			9	1.39	$Mg_{0.72}Na_{0.62}K_{0.22}Ca_{0.09}Fe_{0.08}Ti_{0.06}(Mn^{2+}_{1.73}Mn^{4+}_{5.43})O_{14}\cdot 4H_2O$
	At.	61.01	2.70	3.14					0.96	0.40	0.24	31.19	0.36					Бёрнессит
29	Bec.	30.63		0.28	0.13	0.48	0.20					56.92				8	8.65	$Mg_{0.012}Si_{0.018}P_{0.007}Al_{0.005}(Mn^{2+}_{0.239}Mn^{4+}_{0.844})O_{2.00}$
	At.	64.02		0.39	0.16	0.58	0.21					34.65						Манганит
33	Bec.	31.96	1.47	1.34				0.20	1.34	0.50		50.84		0.51	2.9	39	1.09	$Na_{0.35}Mg_{0.33}K_{0.21}Ba_{0.13}Ca_{0.08}Sr_{0.04}(Mn^{4+}_{5.56})O_{12}\cdot 3.3H_2O$
	At.	63.99	2.05	1.77				0.18	1.10	0.40		29.65		0.19	0.6	8		Тодорокит
34	Bec.	25.20	1.26	1.21					1.14	0.63		46.74		0.71	4.0	98	0.98	$(Na_{0.42}Mg_{0.38}Ba_{0.23}K_{0.22}Ca_{0.12}Sr_{0.06})Mn^{2+}{}_{2.07}Mn^{4+}{}_{4.41}O_{12}\cdot 9H_2O$
	At.	60.28	2.09	1.90					1.11	0.61		32.56		0.31	1.1	4		?
35	Bec.	24.53	1.55	1.25	0.08	0.13	0.17		1.16	0.67		47.03			3.1	1 7	9.68	$Na_{0.53}Mg_{0.40}K_{0.23}Ba_{0.18}Ca_{0.13}P_{0.04}Si_{0.04}Al_{0.02}Mn^{2+}{}_{2.70}(Mn^{4+}{}_{4.00})O_{12}\cdot 9.9H_2O$
	At.	59.17	2.61	1.99	0.12	0.18	0.22		1.14	0.64		33.05			0.8	7		?
36	Bec.	27.35	1.28	1.11					0.96	0.66		50.22			2.3	2 8	3.89	$Na_{0.39}Mg_{0.32}K_{0.17}Ba_{0.12}Ca_{0.12}(Mn^{2+}_{2.07}Mn^{4+}_{4.41})O_{12}\cdot 7H_2O$
	At.	61.43	2.00	1.63					0.88	0.59		32.85			0.6	1	1	?
37	Bec.	25.41	1.26	1.01		0.19			1.11	0.68		48.29		0.79	3.9	8 8	2.74	$Na_{0.42}Mg_{0.31}Ba_{0.22}K_{0.21}Ca_{0.13}Sr_{0.07}Si_{0.05}(Mn^{2+}_{2.43}Mn^{4+}_{4.21})O_{12}\cdot 8H_2O$
20	At.	59.85	2.07	1.56		0.26	0.1.6		1.07	0.64		33.12		0.34	1.0	9	2.04	? ?
38	Bec.	25.95	1.32	1.11		0.22	0.16		1.06	0.73		48.69		0.55	4.0	/ 8	3.94	$Na_{0.43}Mg_{0.30}Ba_{0.22}K_{0.20}Ca_{0.14}Si_{0.06}Sr_{0.05}P_{0.04}(Mn^{2+}_{2.55}Mn^{++}_{4.10})O_{12}\cdot 7H_{2}O$
	At.	59.90	2.12	1.69		0.28	0.20		1.00	0.67		32.73		0.23	1.0	9		?
39	Bec.	31.23	1.39	1.26				0.30	1.32	0.56		51.19		0.55	3.6	79	1.46	$Na_{0.32}Mg_{0.32}K_{0.21}Ba_{0.17}Ca_{0.09}Sr_{0.04}Mn^{2+}_{0.35}(Mn^{4+}_{5.38})O_{12}\cdot 3.3H_2O$
	At.	63.28	1.95	1.68				0.27	1.10	0.45		30.20		0.20	0.8	7		Тодорокит
40	Bec.	31.20	1.31	1.18		0.19		0.19	1.27	0.56		51.08		0.66	3.7	89	1.44	$Na_{0.32}Mg_{0.30}K_{0.20}Ba_{0.17}Ca_{0.09}Sr_{0.05}Si_{0.04}(Mn^{2+}_{0.39}Mn^{4+}_{5.33})O_{12}\cdot 3H_2O$
10	At.	63.33	1.85	1.58		0.22		0.18	1.06	0.46		30.19		0.25	0.8	9		Тодорокит
48	Bec.	27.42	1.49	1.42	0.34			0.16	1.04	0.45		49.62			2.7	0 8	4.64	$Na_{0.42}Mg_{0.41}K_{0.19}Ba_{0.14}AI_{0.09}Ca_{0.08}(Mn^{2+}_{1.72}Mn^{4+}_{4.60})O_{12}\cdot 6H_2O$
	At.	60.89	2.30	2.07	0.45			0.17	0.94	0.40		32.09			0.7	0		Тодорокит
51	Bec.	32.22	1.45	0.96				0.18	1.17	0.66		50.80		0.50	4.9	6 9. 2	2.90	$Na_{0.35}Mg_{0.24}Ba_{0.21}K_{0.18}Ca_{0.10}Sr_{0.03}Mn^{4+}5.51O_{12}\cdot 2.6H_2O$
	At.	64.25	2.01	1.26				0.16	0.95	0.53		29.50		0.18	1.1	5		<u>Тодорокит</u>
52	Bec.	30.59	1.13	0.92					1.09	0.68		50.50		0.61	4.6	8 9	0.21	$Na_{0.31}Mg_{0.24}Ba_{0.21}K_{0.18}Ca_{0.11}Sr_{0.04}(Mn^{2})_{0.39}Mn^{2}S_{.38}O_{12}S_{.8}H_{2}O_{12}S_{.8}H_{2}O_{12}S_{.8}H_{2}O_{12}S_{.8}H_{2}O_{12}S_{.8}H_{2}O_{12}S_{.8}H_{2}O_{12}S_{.8}H_{2}O_{12}S_{.8}H_{2}O_{12}S_{.8}H_{2}O_{12}S_{.8}H_{2}O_{12}S_{.8}H_{2}O_{12}S_{.8}H_{2}O_{12}S_{.8}H_{2}O_{12}S_{.8}H_{2}O_{12}S_{.8}H_{2}O_{12}S_{.8}H_{2}O_{12}S_{.8}H_{2}O_{12}S_{.8}H_{2}O_{12}S_{.8}H_{2}O_{12}S_{.8}H_{2}O_{12}S_{.8}H_{2}O_{12}S_{.8}H_{2}O_{12}S_{.8}H_{2}O_{12}S_{.8}H_{2}O_{12}S_{.8}H_{2}O_{12}S_{.8}H_{2}O_{12}S_{.8}H_{2}O_{12}S_{.8}H_{2}O_{12}S_{.8}H_{2}O_{12}S_{.8}H_{2}O_{12}S_{.8}H_{2}O_{12}S_{.8}H_{2}O_{12}S_{.8}H_{2}O_{12}S_{.8}H_{2}O_{12}S_{.8}H_{2}O_{12}S_{.8}H_{2}O_{12}S_{.8}H_{2}O_{12}S_{.8}H_{2}O_{12}S_{.8}H_{2}O_{12}S_{.8}H_{2}O_{12}S_{.8}H_{2}O_{12}S_{.8}H_{2}O_{12}S_{.8}H_{2}O_{12}S_{.8}H_{2}O_{12}S_{.8}H_{2}O_{12}S_{.8}H_{2}O_{12}S_{.8}H_{2}O_{12}S_{.8}H_{2}O_{12}S_{.8}H_{2}O_{12}S_{.8}H_{2}O_{12}S_{.8}H_{2}O_{12}S_{.8}H_{2}O_{12}S_{.8}H_{2}O_{12}S_{.8}H_{2}O_{12}S_{.8}H_{2}O_{12}S_{.8}H_{2}O_{12}S_{.8}H_{2}O_{12}S_{.8}H_{2}O_{12}S_{.8}H_{2}O_{12}S_{.8}H_{2}O_{12}S_{.8}H_{2}O_{12}S_{.8}H_{2}O_{12}S_{.8}H_{2}O_{12}S_{.8}H_{2}O_{12}S_{.8}H_{2}O_{12}S_{.8}H_{2}O_{12}S_{.8}H_{2}O_{12}S_{.8}H_{2}O_{12}S_{.8}H_{2}O_{12}S_{.8}H_{2}O_{12}S_{.8}H_{2}O_{12}S_{.8}H_{2}O_{12}S_{.8}H_{2}O_{12}S_{.8}H_{2}O_{12}S_{.8}H_{2}O_{12}S_{.8}H_{2}O_{12}S_{.8}H_{2}O_{12}S_{.8}H_{2}O_{12}S_{.8}H_{2}O_{12}S_{.8}H_{2}O_{12}S_{.8}H_{2}O_{12}S_{.8}H_{2}O_{12}S_{.8}H_{2}O_{12}S_{.8}H_{2}O_{12}S_{.8}H_{2}O_{12}S_{.8}H_{2}O_{12}S_{.8}H_{2}O_{12}S_{.8}H_{2}O_{12}S_{.8}H_{2}O_{12}S_{.8}H_{2}O_{12}S_{.8}H_{2}O_{12}S_{.8}H_{2}O_{12}S_{.8}H_{2}O_{12}S_{.8}H_{2}O_{12}S_{.8}H_{2}O_{12}S_{.8}H_{2}O_{12}S_{.8}H_{2}O_{12}S_{.8}H_{2}O_{12}S_{.8}H_{2}O_{12}S_{.8}H_{2}O_{12}S_{.8}H_{2}O_{12}S_{.8}H_{2}O_{12}S_{.8}H_{2}O_{12}S_{.8}H_{2}O_{12}S_{.8}H_{2}O_{12}S_{.8}H_{2}O_{12}S_{.8}H_{2}O_{12}S_{.8}H_{2}O_{12}S_{.8}H_{2}O_{12}S_{.8}H_{2}O_{12}S_{.8}H_{2}O_{12}S_{.8}H_{2}O_{12}S_{.8}H_{2}O_{12}S_{.8}H_{2}O_{12}S_{.8}H_{2}O_{12}S_$
50	AT.	63.64	1.64	1.25					0.93	0.56		30.60		0.23	1.1	3	0.00	Тодорокит
58	Bec.	31.29	1.35	1.16					1.34	0.51		50.70		0.49	4.0	5 9	0.89	$Na_{0.36}Mg_{0.29}K_{0.21}Ba_{0.18}Ca_{0.08}Sr_{0.03}(Mn^{2+}0.18Mn^{2+}5.48)O_{12}\cdot 3.5H_2O$
	AT.	63.//	1.92	1.33					1.12	0.42		30.09		0.18	0.9	6		Тодорокит
							-		1	-	1	Марга	нцев	ая к	сорк	a 20	<i>169-2/</i>	/2a
Сп.	%	0	F	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	K	Ca	a Cr	Mn	F	Fe	Cu	Σ	Формула, минерал
36/02	e Bec	. 23.89	9 4.60	3.75	5 1.66	5	0.26	5 0.92	1.10	0.61	1.6	4	33.6	1 0.	.45		72.50	$(Na_{0.20}Mg_{0.06}Ca_{0.06}K_{0.02}Si_{0.01}Fe^{2^{+}}_{0.01})Mn^{4^{+}}_{0.93}O_{2.00}F_{0.36}\cdot nH_{2}O$
	At.	55.05	5 8.93	6.02	2 2.52	2	0.34	4 1.05	1.15	0.58	1.5	1	22.5	6 0.	.30			Вернадит
1/03	Bec	. 29.83	3	3.63	3 0.82	2	_		0.39	1.33	0.8	5	47.8	6			84.72	$(Na_{1.10}K_{0.26}Mg_{0.25}Ca_{0.16})Mn^{2+}_{0.17}Mn^{4+}_{6.35}O_{14}\cdot nH_2O$
	At.	62.29)	5.27	7 1.12	2	1		0.37	1.14	0.7	1	29.1	0				Бёрнессит

																Продолжение таблицы 3.1
8/03	Bec.	26.79		2.25	1.20			0.91	0.73	1.83	15.52	32.09			81.33	$(Na_{0.60}Ca_{0.38}K_{0.16})Mn_{4.88}Cr_{2.49}Mg_{0.41}O_{14} \cdot nH_2O$
	At.	59.93		3.50	1.77			0.92	0.67	1.63	10.68	20.90				Cr- Бёрнессит
5/03	Bec.	28.38		3.06	0.69			0.39	1.21	0.76		45.86			80.36	$(Na_{0.96}K_{0.25}Mg_{0.22}Ca_{0.15})Mn^{2+}_{0.15}Mn^{4+}_{6.40}O_{14}\cdot nH_2O$
	At.	62.66		4.70	1.00			0.39	1.10	0.67		29.49				Бёрнессит
18/03	Bec.	30.29		3.03	2.07		0.	18 0.37	1.12	1.59		46.77			85.42	$(Na_{0.91}Mg_{0.60}Ca_{0.30}K_{0.22})Mn^{2+}_{0.07}Mn^{4+}_{6.19}O_{14}\cdot nH_2O$
	At.	62.15		4.33	2.80		0.	19 0.34	0.94	1.30		27.95				Бёрнессит
11/13	Bec.	25.59		3.55	1.46		2.	55 0.56	0.55	2.24		47.98			84.49	$(Na_{0.20}Ca_{0.08}K_{0.02})(Mn^{2+}_{0.94}Mn^{4+}_{0.15})_{1.29}O_{1.88}(SO_4)_{0.03}$ ·H ₂ O
	At.	56.07		5.41	2.11		2.	79 0.56	0.49	1.96		30.61				Гидроманганит
12/13	Bec.	23.24	3.27	2.87	1.44		0.	17 0.72	0.61	2.22		45.58			80.12	$Na_{0.13}Ca_{0.07}Mg_{0.07}K_{0.02}Mn^{2+}_{0.52}Mn^{4+}_{0.51}(O, OH^{-})F_{0.22} nH_2O$
	At.	53.10	6.30	4.57	2.16		0.	19 0.75	0.57	2.02		30.33				Гидроманганит
13/13	Bec.	30.41		3.43	1.36		1.	31 0.36	1.05	1.12		49.77			88.81	$(Na_{1.12}Mg_{0.12}Ca_{0.22}K_{0.22})Mn^{2+}1.61}Mn^{4+}5.62O_{14}$
	At.	60.97		4.79	1.80		1.	31 0.32	0.86	0.89		29.06				Бёрнессит
13/14	Bec.	28.97		2.94	1.59		0.	41 0.42	1.18	1.76		48.00			85.28	$(Na_{0.92}Mg_{0.42}Ca_{0.35}K_{0.24})Mn^{2+}_{1.25}Mn^{4+}_{5.70}O_{14}\cdot nH_2O$
	At.	60.84		4.29	2.20		0.4	43 0.40	1.02	1.48		29.35				Бёрнессит
14/14	Bec.	37.82		4.39	1.88		0.	27 0.32	1.02	1.47		48.17			95.34	$(Na_{0.16}Mg_{0.05}Ca_{0.03}K_{0.02})(Mn^{2+}Mn^{4+})_{0.75}(O, OH)_2$
2/20	At.	65.86		5.32	2.15		0.	23 0.26	0.73	1.02		24.43		0.40	54.51	Манганит
3/30	Bec.	20.15		3.04	1.63		0.23 0.1	$\frac{26}{0.73}$	0.94	2.34		44.90		0.49	74.71	$(Na_{0.18}Mg_{0.10}Ca_{0.10}K_{0.04}Cu_{0.01})(Mn^2 Mn^2)_{1.33}(O,OH)_2 nH_2O$
4/20	AT.	52.41		5.50	2.78		0.35 0.	34 0.85	1.01	2.43		34.01		0.32	71.45	Гидроманганит
4/30	Bec.	16.61		3.68	1.50		0.11 0.	14 0.65	1.04	2.23	-	45.49			/1.45	$(Na_{0.28}Ca_{0.11}Mg_{0.11}K_{0.05}Si_{0.008})Mn^{2}i_{1.61}O_{2.00}\cdot nH_2O$
5/20	AT.	47.27		7.28	2.81		0.17 0.1	20 0.83	1.21	2.54		59.29			94.07	Mahrahosum
5/30	Bec.	17.79		2.28	1.81		0.20 0.	23 0.77	1.14	2.47		38.28			84.97	$(Na_{0.14}Mg_{0.12}Ca_{0.11}K_{0.05}SI_{0.013})Mn_{1.96}O_{2.00}H_2O$
6/20	AT. Daa	28.00		4.02	5.01		0.29 0.	$\frac{29}{12}$ 0.87	1.10	2.30		42.89			95.12	$(N_{12} M_{22} K_{22} K_{22}$
0/30	AT	28.00		4.00	1.17		0.08 0.	13 0.31	1.17	0.03		49.09			63.12	$(\text{Na}_{1.36}\text{Mg}_{0.36}\text{K}_{0.24}\text{Ca}_{0.22}\text{S1}_{0.02})\text{NIII}_{1.84}\text{MIII}_{5.37}\text{O}_{14}\text{·}n\text{H}_2\text{O}_{14}\text{·}n\text{H}_2\text{O}_{14}\text{·}n\text{H}_2\text{O}_{14}\text{·}n\text{H}_2\text{O}_{14}\text{·}n\text{H}_2\text{O}_{14}\text{·}n\text{H}_2\text{O}_{14}\text{·}n\text{H}_2\text{O}_{14}\text{·}n\text{H}_2\text{O}_{14}\text{·}n\text{H}_2\text{O}_{14}\text{·}n\text{H}_2\text{O}_{14}\text{·}n\text{H}_2\text{O}_{14}\text{·}n\text{H}_2\text{O}_{14}\text{·}n\text{H}_2\text{O}_{14}\text{·}n\text{H}_2\text{O}_{14}\text{·}n\text{H}_2\text{O}_{14}\text{·}n\text{H}_2\text{O}_{14}\text{·}n\text{H}_2\text{O}_{14}\text{·}n\text{H}_2\text{O}_{14}\text{·}n\text{H}_2\text{O}_{14}\text{·}n\text{H}_2\text{O}_{14}\text{·}n\text{H}_2\text{O}_{14}\text{·}n\text{H}_2\text{O}_{14}\text{·}n\text{H}_2\text{O}_{14}\text{·}n\text{H}_2\text{O}_{14}\text{·}n\text{H}_2\text{O}_{14}\text{·}n\text{H}_2\text{O}_{14}\text{·}n\text{H}_2\text{O}_{14}\text{·}n\text{H}_2\text{O}_{14}\text{·}n\text{H}_2\text{O}_{14}\text{·}n\text{H}_2\text{O}_{14}\text{·}n\text{H}_2\text{O}_{14}\text{·}n\text{H}_2\text{O}_{14}\text{·}n\text{H}_2\text{O}_{14}\text{·}n\text{H}_2\text{O}_{14}\text{·}n\text{H}_2\text{O}_{14}\text{·}n\text{H}_2\text{O}_{14}\text{·}n\text{H}_2\text{O}_{14}\text{·}n\text{H}_2\text{O}_{14}\text{·}n\text{H}_2\text{O}_{14}\text{·}n\text{H}_2\text{O}_{14}\text{·}n\text{H}_2\text{O}_{14}\text{·}n\text{H}_2\text{O}_{14}\text{·}n\text{H}_2\text{O}_{14}\text{·}n\text{H}_2\text{O}_{14}\text{·}n\text{H}_2\text{O}_{14}\text{·}n\text{H}_2\text{O}_{14}\text{·}n\text{H}_2\text{O}_{14}\text{·}n\text{H}_2\text{O}_{14}\text{·}n\text{H}_2\text{O}_{14}\text{·}n\text{H}_2\text{O}_{14}\text{·}n\text{H}_2\text{O}_{14}\text{·}n\text{H}_2\text{O}_{14}\text{·}n\text{H}_2\text{O}_{14}\text{·}n\text{H}_2\text{O}_{14}\text{·}n\text{H}_2\text{O}_{14}\text{·}n\text{H}_2\text{O}_{14}\text{·}n\text{H}_2\text{O}_{14}\text{·}n\text{H}_2\text{O}_{14}\text{·}n\text{H}_2\text{O}_{14}\text{·}n\text{H}_2\text{O}_{14}\text{·}n\text{H}_2\text{O}_{14}\text{·}n\text{H}_2\text{O}_{14}\text{·}n\text{H}_2\text{O}_{14}\text{·}n\text{H}_2\text{O}_{14}\text{·}n\text{H}_2\text{O}_{14}\text{·}n\text{H}_2\text{O}_{14}\text{·}n\text{H}_2\text{O}_{14}\text{·}n\text{H}_2\text{O}_{14}\text{·}n\text{H}_2\text{O}_{14}\text{·}n\text{H}_2\text{O}_{14}\text{·}n\text{H}_2\text{O}_{14}\text{·}n\text{H}_2\text{O}_{14}\text{·}n\text{H}_2\text{O}_{14}\text{·}n\text{H}_2\text{O}_{14}\text{·}n\text{H}_2\text{O}_{14}\text{·}n\text{H}_2\text{O}_{14}\text{·}n\text{H}_2\text{O}_{14}\text{·}n\text{H}_2\text{O}_{14}\text{·}n\text{H}_2\text{O}_{14}\text{·}n\text{H}_2\text{O}_{14}\text{·}n\text{H}_2\text{O}_{14}\text{·}n\text{H}_2\text{O}_{14}\text{·}n\text{H}_2\text{O}_{14}\text{·}n\text{H}_2\text{O}_{14}\text{·}n\text{H}_2\text{O}_{14}\text{·}n\text{H}_2\text{O}_{14}\text{·}n\text{H}_2\text{O}_{14}\text{·}n\text{H}_2\text{O}_{14}\text{·}n\text{H}_2\text{O}_{14}\text{·}n\text{H}_2\text{O}_{14}\text{·}n\text{H}_2\text{O}_{14}\text{·}n\text{H}_2\text{O}_{14}\text{·}n\text{H}_2\text{O}_{14}\text{·}n\text{H}_2\text{O}_{14}\text{·}n\text{H}_2\text{O}_{14}\text{·}n\text{H}_2\text{O}_{14}\text{·}n\text{H}_2\text{O}_{14}\text{·}n\text$
9/30	AL. Bec	36.00		3.17	1.03	1.64	1 73	0.30	0.69	1 17		26.59	20.78		95.34	$\frac{Depheccum}{(Ne Si A1 Ma Ce K)Ee^{3+} Mn^{4+} O 2HO}$
7/30	AT	64 89		3.97	1.14	1.04	1.75	0.28	0.07	0.84		13.96	10.73		75.54	$(1 a_{0.81} S I_{0.38} A I_{0.38} W I_{0.29} C a_{0.18} K_{0.11}) \Gamma C = 2.32 W I I = 3.01 O_{14} S H_2 O$ <i>Fe- bönyeccum</i>
		0		5.77	1.00	1.70	1.,,	0.20	Ko	чкпец	111Я В.	мап2(пниев	ой к	опке	2069-2-5
Сп.	%	0	Na	Mg	Cl	Κ	Ca	Mn	Sr	Ba	С	Σ				Формула, минерал
1A	Bec.	34.05	1.51	2.02	0.17	1.27	0.55	49.89			0.00	89.46)			$(Mg_{0.55}Na_{0.43}K_{0.21}Ca_{0.09})Mn^{4+}_{5.97}O_{14}(OH)_{2}Cl_{0.03}\cdot 4.3H_{2}O$
	At.	65.77	2.03	2.57	0.15	1.00	0.42	28.06			0.00		1			Бёрнессит
2A	Bec.	41.38	1.19	1.15		1.07	0.54	42.30	0.44	2.11	10.04	100.1	7			(Mn _{0.89} Na _{0.06} Mg _{0.05} K _{0.03} Ca _{0.016} Ba _{0.017} Sr _{0.006})C _{0.97} O ₃
	At.	59.42	1.19	1.08		0.63	0.31	17.69	0.12	0.35	19.21					Родохрозит
5A	Bec.	46.34	1.01	1.50		0.83	0.42	37.41		0.83	11.59	99.93				(Mn _{0.71} Mg _{0.06} Na _{0.05} K _{0.02} Ca _{0.01} Ba _{0.006})C _{1.00} O ₃
	At.	61.81	0.94	1.32		0.46	0.22	14.53		0.13	20.59					Родохрозит
8A	Bec.	43.69	1.07	1.45		1.45	0.86	34.80		0.99	17.35	100.5	0			(Mn _{0.70} Mg _{0.07} Na _{0.05} K _{0.02} Ca _{0.01} Ba _{0.01})C _{1.00} O ₃
	At.	61.82	1.04	1.35		1.35	0.50	14.34		0.16	20.63					Родохрозит

Примечание. Микрозондовые анализы 1А, 2А, 5А и 8А, получены в аншлифе с золотым напылением. Сп. 38 (обр. 2069-2-5) также содержит серу (0.07% вес. или 0.08 ат.%)

.

В слоях Мп-корок (рис. 3.7.6, обр. 2069-П4), где присутствуют обломочные зерна и биофрагменты, химический состав биофрагментов соответствует тодорокиту (табл. 3.1, сп. 6/25), а темных зерен-включений – гидроманганиту (сп. 14/25, сп. 15/25). Белая оторочка обломков не содержит щелочей, но имеет примесь Si и P (рис. 3.76, табл. 1, сп. 9/25). Марганцевый цемент характеризуется высокими содержаниями Na (до 3.4% вес.), а состав слагающего его минерала соответствует бёрнесситу (табл. 3.1, сп. 7/25, сп. 8/25). Белые пятна, наложенные на бёрнесситовый цемент (рис. 3.76), сложены манганатом с низкими концентрациями щелочей и содержат примесь Si и P (табл. 3.1, сп. 13/25).

Строение и состав марганцевых микроконкреций. Микроконкреции, присутствующие в корках, характеризуются концентрически-зональным строением и контрастным минеральным составом, отражающим периодические изменения поступавших при их росте растворов и тонкой взвеси. В микроконкрециях выделяется ядро (220х150 мкм), имеющее дендритовую микротекстуру и состав (Na_{1.10}K_{0.26}Mg_{0.25}Ca_{0.16})_{1.77}(Mn²⁺_{0.17}Mn⁴⁺_{6.37})_{6.54}O₁₄·*n*H₂O) (рис. 3.10а и табл. 1, сп. 1), который идентичен составу бёрнессита марганцевого цемента, заключающего микроконкрецию: $(Na_{0.96}K_{0.25}Mg_{0.22}Ca_{0.15})_{1.58}(Mn^{2+}_{0.16}Mn^{4+}_{6.43})_{6.59}O_{14}\cdot nH_2O)$ (рис.3.10, табл. 3.1, сп. 5). Слоистая оболочка микроконкреции представлена чередованием ламинарных (20-80 мкм) и метаколлоидных (100-200 мкм) пакетов (рис. 3.10б). Химический состав ламин (рис. 3.10., табл. 1, сп. 2 и 3) отвечает составу тодорокита. Для метаколлоидных слоев характерна пятнистая наложенная минерализация (белые пятна), представляющая гидроксиды Mn с чрезвычайно низким содержанием Ca^{2+} , Si^{4+} , Al^{3+} , P^{5+} и других чужеродных катионов. Их состав, по-видимому, отвечает составу манганита или гидроманганита (рис. 3.10, табл. 1, сп.4). Эта наложенная минерализация может рассматриваться как результат вторичных изменений, связанных с выносом щелочных и щелочноземельных катионов при обезвоживании колломорфных затрагивают и заключающий слоев. Подобные изменения местами микроконкрецию бёрнесситовый цемент, где наложенная минерализация имеет близкий состав (см. табл. 3.1, сп. 6).



Рис. 3.10. Карты распределения Si, Ba, K, O, Mn и C в микроконкреции из марганцевой корки 2069-П4 вулкана Беляевского.

а – Общий вид марганцевой микроконкреции. б – Чередование ламинарных и метаколлоидных слоев в оболочке микроконкреции. Ниже – карты распределения Si, Ba, K, O, Mn и C в выделенной прямоугольником части оболочки (режим COMP, вид в обратно-рассеянных электронах).



Рис. 3.11. Минералы-акцессории в марганцевой корке вулкана Беляевского

а – микроглобула гематита в бёрнессите в корке 2069-2/2а. *б* – пирит в вернадит-бёрнесситовом участке корки 2069-2/2а. *в* – включения магнетита, гематита и тунгомелана в корке 2069-2/2а. *г* – оловосодержащий креднерит – Cu₂(Mn, Sn, Ca, Mg, Si, Al)₂(O, OH)₅ в гидроманганозите Na_{0.26}Ca_{0.19}K_{0.07}Cu²⁺_{0.05}Mg_{0.01}Mn²⁺_{2.58}O₃·*6*H₂O. *д* – иттриевый бадделеит (Zr_{0.61}Y_{0.19}Hf _{0.008})(O, OH) или Y_{1.03}(Zr_{2.97}Mn_{0.15}Hf_{0.03})O₇ в марганцевом матриксе корки 2069-2/2а. *е* – церианит (Ce_{0.71}La_{0.31}Pr_{0.07}Nd_{0.005})O₂ в корке 2069-2/2а. *ж* – железо-цериевый оксид и иттриевый бадделеит в марганцевом матриксе корки 2069-2/2а. *з* - медистое золото в ассоциации с крестовидными двойниками манганита в манганитовом обломке корки 2069-2/2а.

Акцессорные минералы в железомарганцевых корках вулкана Беляевского. Среди акцессорных минералов распространены оксиды железа: магнетит, титаномагнетит, гематит (или маггемит), титаногематит и якобсит (табл. 3.2). Магнетит и гематит часто образуют микросферулы размером до 5-6 мкм, которые заключены в обломках гидроманганита или в массе корки, сложенной бёрнесситом (рис. 3.11a,c). Микросферулы магнетита нередко являются ядрами более крупных марганцевых сферул или сростковых Мп-микроконкреций. Они, по-видимому, представляли собой вулканическую пыль, попавшую в высокопористые металлоносные отложения до их уплотнения и раскристаллизации. Характерно, что как микросферулы гематита, так и магнетита, нередко содержат повышенные содержания тербия (табл. 3.2). Это позволяет считать их связанными с одним источником и предположить, что как гематит, так и титаногематит могут быть продуктами более позднего окисления первичных магнетита и титаномагнетита. Распространены оксиды Pb, Cu и Zn, близкие по химическому составу массикоту (или глёту) (PbO), тенориту (CuO) и цинкиту (ZnO) (табл. 3.2).

Марганцевые минералы-акцессории образуют четко очерченные микровыделения. В большинстве случаев, они резко отличаются по составу от заключающего их марганцевого матрикса корок. Они содержат значительные количества Cu, Zn, Sn, Pb и W, а их химический состав близко соответствует формульным выражениям квенселита (PbMnO₂[OH]), гетеролита (ZnMn₂O₄), гидрогетеролита (ZnMn₂O₄·H₂O), манганотанталита (MnTa₂O₆) и тунгомелана – (Mn, W)O₂·H₂O (табл. 3.2).

Среди марганцевых акцессорных минералов распространены оксиды Cu, Sn и Mn с варьирующими содержаниями этих элементов. Их составы могут рассматриваться как промежуточные между составами креднерита ($Cu_2Mn_2O_5$), викманита ($MnSn(OH)_6$) и тенорита (CuO) (табл. 2, сп. 24/02 – 1/30). Количество меди и олова в этих минералах находятся в обратной зависимости от содержания как марганца, так и кислорода, тогда как Мп положительно коррелируется с кислородом (рис. 3.12). Предполагается, что они представляют метастабильные формы марганцевых оксидов, перекристаллизация которых может привести к образованию интерметаллических соединений Cu и Sn. Встречаются оксиды Mn с высокими содержаниями Sr и Ti, состав которых может быть выражен формулами ~SrTiMn₂(OH)₁₃ или SrTiMn(OH)₈ (табл. 3.2, сп. 1/02, 6/02). Эти включения могут представлять состоящие в различной пропорции микросмеси таусонита (SrTiO₃) и Mn(OH⁻)₅: 1/02 $0.28(SrTiO_3) \cdot 0.72(Na,Mg,Ca,K)_{0.33}Mn(OH^{-})_5$ 6/02 сп. И СП. $0.44(SrTiO_3) \cdot 0.56(Na,Mg,Ca,K)_{0.22}Mn(OH^{-})_5)$



Рис. 3.12. Графики зависимости элементов в Sn-Cu-содержащих акцессорных минералах вулкана Беляевского (обр. 2069-2/2А).

В марганцевых корках широко распространен барит (Астахова и др., 2010, Михайлик и др., 2014а), образующий прожилки и включения (табл. 3.2). Из сульфидов, наблюдавшихся в корках, наиболее распространены пирротин, пирит, сфалерит (или вюрцит), галенит, халькопирит; встречается пентландит. Присутствуют интерметаллиды вида Cu₅Zn₃ и самородный цинк (Zn₁₁Fe) (табл. 3.2).

											Окс	иды и ги	дроксид	ы					
Сп.	%	0	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Cu	Zn	Tb	Pb	Σ	Формула, минерал
1/03	Bec.	27.75	1.03	0.68					0.36	0.62		14.88	44.33					89.90	$Mn_{0.62}Na_{0.10}Mg_{0.06}Ca_{0.04}K_{0.02}Fe_{1.83}O_4$
	At.	59.72	1.55	0.76					0.32	0.53		9.33	27.34						Якобсит?
2/03	Bec.	27.96	1.32	0.53				0.32		0.65		11.90 7.30	50.12 30.25					92.80	(Mn _{0.50} Na _{0.11} Mg _{0.05} Ca _{0.04})Fe _{2.05} O ₄ ·H ₂ O Якобсит?
25/03	Bec.	31.32	1.91	0.75	0.24	0.29		0.50	0.16	0.17		3.20	64.92					100.31	$(Fe_{1,78}Mn_{0,09}Si_{0,02}Al_{0,01}Ca_{0,01}K_{0,01})O_{2}$
20/00	AT.	61.06			0.28	0.33			0.13	0.13		1.82	36.26					100.01	Гематит
5/14	Bec.	29.11								0.24		2.63	66.94					98.92	$(Fe_{1.98}Mn_{0.08}Ca_{0.01})O_3$
	At.	59.22								0.20		1.56	39.02						Гематит
4/20	Bec.	26.59										2.91	68.20			2.43		100.13	$(Fe_{2.94}Mn_{0.13}Tb_{0.04})O_4$
	At.	56.32										1.79	41.38			0.52			Магнетит
5/20	Bec.	25.85										2.51	68.44			1.87		98.68	$(Fe_{3.03}Mn_{0.11}Tb_{0.03})O_4$
	At.	55.74										1.58	42.28			0.41			Магнетит
6/20	Bec.	28.87	0.52							0.49		3.83	63.53			2.82		100.06	$(Fe_{1.89}Mn_{0.12}Na_{0.04}Tb_{0.03}Ca_{0.02})O_3$
	At.	58.89	0.73							0.40		2.27	37.12			0.58			Гематит
7/30	Bec.	28.52 59.60	1.89	0.89				0.19	0.39	0.57		15.76 9.59	43.17					91.38	$\frac{Mn_{0.67}Na_{0.18}Mg_{0.08}Ca_{0.03}K_{0.02}Fe_{1.73}O_{4}}{8\kappa_{0}6\kappa_{0}K^{2}}$
11/30	Bec.	26.16	0.64	0.50				0.10	0.51	0.34		6.15	63.03					96.82	$(Fe_{2.75}Mn_{0.27}Ma_{0.07}Mg_{0.05}Ca_{0.02})O_4$
	AT.	55.75	0.96	0.70						0.29		3.82	38.49					/ 010-	Магнетит
1/05/10	Bec.	30.87				0.40					7.74	5.96	52.27					96.94	$(Fe_{1.46}Ti_{0.24}Mn_{0.17}Si_{0.02})O_3$
	At.	61.38				0.45					4.94	3.45	29.78						Титаногематит
5/05/10	Bec.	21.83				0.41					7.32	5.88	51.53					86.97	(Fe _{2.70} Ti _{0.45} Mn _{0.31} Si _{0.04})O ₄ ·2H ₂ O
	At.	53.27				0.56					5.97	4.18	36.02						Титаномагнетит
8/02	Bec.	6.70			0.22							5.11					88.51	100.54	$Pb_{1.02}Mn_{0.22}Al_{0.02}O$
	At.	44.20			0.87							9.82					45.10		Массикот
15/13	Bec.	31.56	1.72	1.42			1.51	0.45	0.94	0.92		39.55					39.55	93.72	$(Na_{0.11}Mg_{0.09}K_{0.04}Ca_{0.03})Pb_{1.09}Mn_{1.09}O_2(OH,Cl)$
2/20	Bec	27.14	2.49	1.93			0.45	1.18	0.80	1.73		30.24					30.24	88 14	(Na - Mg - s K - s Ca - s)Ph - s Mn - s O - (OH Cl)
2/20	AT	64 88	3 73	1.20			0.45	1.10	0.59	1.75		21.05					21.05	00.14	Квенселит
24/02	Bec.	24.77		1.55			0.48	1.16	0.56	0.70		28.22		25.65	13.94			97.02	$(Cu^{2+}) = (Cu^{2+}) = (Cu^$
	At.	54.87		2.25			0.53	1.16	0.51	0.62		18.21		14.31	7.56				$Zn-креднерит? ~ (Cu,Zn)_2Mn_2O_5$
25/02	Bec.	31.24		1.47			0.59	0.22	0.79	1.00		31.54			29.81			96.65	$Zn_{0.93}(Mn_{1.18}Mg_{0.12}Ca_{0.05}K_{0.04})O_4Cl_{0.01}S_{0.04})$
	At.	62.73		1.94			0.59	0.20	0.65	0.80		18.44			14.65				Гетеролит?
1/20	Bec.	23.54		1.03		0.18	0.28	1.34	0.56	1.42		31.38			20.27			80.00	$Zn_{0.84}(Mn_{1.55}Mg_{0.12}Ca_{0.10}K_{0.04}Si_{0.02})O_4Cl_{0.10}S_{0.02}\cdot 3H_2O$
	At.	58.91		1.70		0.26	0.35	1.51	0.57	1.42		22.87			12.41				Гидрогетеролит, ~ ZnMn ₂ O ₄ ·H ₂ O
Сп.	%	0	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Sn (7	Pb	$\sum_{n=1}^{\infty}$	Формула, минерал
27/02	Bec.	27.24		0.79		0.59	0.27	0.39		0.75	12.35			46.83		23.67		103.87	$(Cu_{0.65}Sn_{0.18}Mn_{0.20}Ca_{0.02}Si_{0.02})O_{1.00}Cl_{0.01}S_{0.007}$
21/02	AT.	4/.64		1.30		0.88	0.35	0.46		0.78	9.40	1.00		30.80		8.34		00.7(тенорит?
21/03	вес. Ат.	25.44 55.74		1.15		0.31	1.02	7.18		0.64	8.26	1.89		21.03		2.97		98.70	$Cu_{1.89}Sn_{0.27}Mn_{0.74}Fe_{0.11}Mg_{0.15}Ca_{0.05}.Si_{0.04}O_5Cl_{0.64}S_{0.09}$
26/03	Bec.	14.59	1				0.82	3.90			5.55			43.77	İ	29.44		98.07	$(Cu_{100}Sn_{036}Mn_{015})(O_{132}Cl_{016}S_{004})$
	At.	43.73					1.23	5.28			4.84			33.03		11.89			Тенорит?
9/16	Bec.	21.31		0.87		1.76	0.24	0.53		1.19	13.89			30.72		17.49		87.99	$0.92Cu_2Sn_{0.61}Mn_{1.05}Mg_{0.15}Ca_{0.12}O_5Cl_{0.06}S_{0.03}+$
	At.	56.29		1.51		2.65	0.31	0.63		1.26	10.69			20.43		6.23			0.8SiO·nH ₂ O
11/16	Bec.	17.33				0.31	1.00	4.00			5.41	0.63		51.11		23.12		102.91	$(C\overline{u_{0.72}}Sn_{0.17}Mn_{0.09}Fe_{0.01}Si_{0.01})O_{0.97}S_{0.006}Cl_{0.10}$
	At.	46.10				0.48	1.42	4.80			4.20	0.48		34.23		8.29			Тенорит?

Таблица 3.2. Химический состав минералов-акцессориев по данным микрозондового анализа

																			Продолжение таблицы 3.2
1/30	Bec.	27.86		0.98		0.65	0.57	4.93		1.56	20.80			22.07		13.59		93.01	$Cu_{0.99}Sn_{0.33}Mn_{1.00}Mg_{0.12}Ca_{0.11}Si_{0.07}O_5Cl_{0.4}S_{0.05} \cdot nH_2O$
	At.	61.30		1.41		0.82	0.63	4.90		1.37	13.33			12.22		4.03			Тенорит
	-	-	-		-		-			-	Сульфі	иды и инп	перметал	лиды	-				
2/13	Bec.						39.40				2.78	56.66						98.84	$(Fe_{0.83}Mn_{0.04})S$
	At.						53.56				2.21	44.23							Пирротин
42/1/18	Bec.	4.80				0.26	34.56				4.62	52.77						97.00	$Fe_{0.88}S$
	At.	12.41				0.39	44.61				3.48	39.11							Пирротин
20/03	Bec.		0.36				53.71				2.42	44.31						100.81	$Fe_{0.95}Mn_{0.05}Na_{0.02})S_2$
15/1/10	At.	1.67	0.63			0.00	66.25				1.75	31.38			-			04.00	Пирит
47/1/18	Bec.	4.65				0.28	28.26				7.94	24.42		28.82	-			94.39	$Cu_{1.03}Fe_{0.99}S_2$
22/02	AT.	13.09	-			0.45	39.74				6.52	19./1		20.48	46.50			100.15	Халькопирит, <i>матрикс</i> : $MnO_{1,9} + SiO_2 \cdot nH_2O$
22/02	Bec.						55.36				3.43	14.78		-	46.58			100.15	$(Zn_{0.65}Fe_{0.24}Mn_{0.06})_{0.95}S$
2/1/10	AT.	1.07					21.75				2.92	12.35		-	51.20			07.12	Сфалерит
2/1/18	Bec.	1.07					31.75				4.95	0.40 5.52			28.20			97.13	$(2n_{0.80}Fe_{0.12}Mn_{0.02}Cu_{002})_{0.96}S$
10/1/10	AT.	5.22					47.79			0.70	4.55	5.55			38.30		67.02	97.02	Сфалерит, матрикс. МПО
10/1/10	Am	4.41	-				20.00			0.70	4.23			-	-		21.58	87.05	$PD_{1.02}S$
4/02	AI. Bec	20.90					30.90			1.70	/.33	6.36			80.63		51.56	03 75	Таленит, <i>митрике</i> . Са _{0.90} юнн ₄ O ₁₄ Ci _{0.73} 7р. Бе
4/02	Δ _T	0.30									5.08	7.23			78.30			95.15	Mampuve: MnO nH-O
16/02	Bec	1.29									4.87	1.25		57.65	34.95			99.96	$\frac{1}{10000000000000000000000000000000000$
10/02	AT	4.98								-	5.48			56.11	33.06			77.70	$Mampukc: (Mn_1, 0)$
28/02	Bec	18.24	0.55					0.35		0.30	7 79			47.25	30.61		3 22	98.10	$Cu_{4,7}(Zn_2Ph_{0,10})$
20/02	Ат	25.72	1 19					0.52		0.20	7 44			39.01	24 57		0.81	20.10	$Mampukc$: $(Mn^{2+} 0.35Mn^{4+} 0.5Mg_{0.14}Ca_{0.05}(O, OH)Cl_0)$
12/1/18	Bec.	8.80	,								4.94			45.04	27.81		4.26	90.85	$Cu_5Zn_2Ph_{0.15}$
	At.	30.65									5.01			39.50	23.70		1.15		матрикс: $MnO_6 \cdot nH_2O$
3/1/18	Bec.	4.71				0.34	37.12				2.70	52.69	1.92					99.47	$(Fe_{0.82}Ni_{003})S$
	At.	11.82				0.49	46.50				1.98	37.90	1.31						Пирротин, матрикс: $Mn(OH)_5 + SiO_2$
32/1/18	Bec.	8.69			0.40	0.63	32.11				3.32	26.44	23.82					95.40	(Fe _{0.47} Ni _{0.40})S
	At.	21.53			0.58	0.89	39.72				2.40	18.78	16.09						Пентландит, матрикс: (Mn, Al, Si)3.87O5.6
								Bo	льфрам	аты, та	нталаты	, стронци	й-маргані	цевые ми	інералы	и барит	ы		
Сп.	%	0	Na	Mg	Si	S	Cl	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Со	Sr	Ba	Та	W	Σ	Формула, минерал
3/20	Bec.	11.47	0.55					0.27	0.81	1.53	12.08		1.68				62.98	91.36	$(Mn_{1.23}Ti_{0.18}Co_{0.16}Na_{0.13}Ca_{0.11}K_{0.04})W_{1.91}O_4$
	At.	51.55	1.71					0.50	1.45	2.29	15.82		2.05				24.64		Тунгомелан
12/02	Bec.	14.74	0.85			0.29	0.73		1.04		16.12						56.44	90.22	$(Na_{0.05}Ca_{0.08})_{0.13}Mn_{1.00}W_{1.00}O_3\cdot 2H_2O$
	At.	57.06	2.29			0.57	1.28		1.60		18.18						19.02		Тунгомелан
10/02	Bec.	15.93							2.37		9.20					77.40		104.90	$Mn_{1.01}Ca_{0.36}Ta_{2.58}O_6$
	At.	60.35							3.58		10.15			10.00	-	25.92			Манганотанталит
1/02	Bec.	42.21	1.65	1.23		0.15	0.46	0.67	1.08	9.68	23.99			18.30				99.42	$SrTiMn_{2.15}Na_{0.35}Mg_{0.25}Ca_{0.13}K_{0.09}(OH)_{13}Cl_{0.06}$
(102	AT.	/1.89	1.95	1.38		0.13	0.35	0.47	0.74	5.51	11.90			5.69	-			102.00	\sim Sr1iMn ₂ (OH) ₁₃
6/02	Bec.	41.53	1.04	0.52		0.38	0.40	0.28	0.79	15.31	15.70			27.72				103.66	$Sr_{0.98}I_1Mn_{0.88}Na_{0.14}Mg_{0.07}Ca_{0.06}K_{0.02}(OH)_8Cl_{0.03}$
27/02	AT.	24.01	1.24	0.59		0.33	0.31	0.20	0.54	8.80	/.80			8./1	57.22			09 57	\sim SITIMI(OH) ₈
27/03	AT	63.74				17.30	<u> </u>				1.90			0.88	17.06			90.37	(Ba _{1.07} IVIII _{0.09} SI _{0.03})S _{1.09} U ₄ Saput
12/20	AT.	24.25	-		0.26	17.51			0.22		1.48			0.41	51.50			05.87	(Pa Sr Mn Si Ca)S O
12/20	AT	62.94	+		0.20	18.06	<u> </u>		0.23		0.90			2 10	15 54			75.07	(1) а0.99510.13191110.05510.02 Са.0.02)51.1504 Барит
5/02	Bec	23.17	0.61		0.58	12.65			0.24		4 30			3.50	47.68			92 12	(BaccSrc)StO.
5/02	AT	61.69	1 13		<u> </u>	16.80	<u> </u>		0.52		3 33			1 70	14 79			72.42	Барит матрикс: Na _{0.95} Ca _{0.04} Mn _{0.25} : I_3 H ₂ O
34/02	Bec	25.36	0.43			14.23	1		0.31		0.77			0.77	0.77			97.21	$(Ba_{0.02}Sr_{0.12})S_{1.12}O$
5.702	AT	63 50	0.75			17.77	1		0.31		0.56			0.56	0.56			,,	Барит. <i>матрикс</i> : Nap σ Cap σ Mn σ ·0 4H σ O
L				l	1		1	l				l				1			r

Редкоземельные минералы, интерметаллиды и благородные металлы в железомарганцевых корках представлены церианитом (рис. 3.11е, табл. 3.3, сп. 10/30) и редкоземельными фосфатами (монацит?). Встречаются железо-цериевые гидроксиды состава $Ce_6Fe_5MnO_{13}\cdot nH_2O$ (рис. 3.11ж, табл. 3.3, сп. 13/16, 14/16). Иттрий в изученных корках не обнаруживает связи с лантаноидами и входит в оксиды циркония (бадделеит). В значительном количестве зерен оксидов циркония содержание иттрия достигает трети от содержания Zr (иттриевый бадделеит?) и присутствует Hf (табл. 3.3).

Самородные элементы. В брекчиевом слое Мп-корки 2069-2/2а впервые установлены частицы медистого золота. Состав частиц золота меняется в узких пределах (табл. 3.4). Размер частиц варьирует от доли микрон до нескольких микрон, но встречаются и крупные ограненные кристаллы размером до 10-12 мкм (рис. 3.7ж; рис. 3.10з). Золото заключено в крупных обломках (до 2 мм) манганита, а заключающий его частицы матрикс часто имеет бёрнесситовый (или рансьеитовый) состав. Из других самородных элементов в изученных образцах присутствуют железо, никель, свинец и серебро.

Таким образом, марганцевые минералы в Fe-Mn корках вулкана Беляевского более разнообразны, чем считалось ранее. Кроме установленных вернадита, бёрнессита и тодорокита (Штеренберг и др., 1986; Горшков и др., 1992), манганита и пиролюзита (Михайлик и др., 2014а) присутствуют манганозит, квенселит, тунгомелан, манганотанталит и родохрозит. Список акцессорных минералов помимо ранее отмеченных самородного серебра, сфалерита, халькопирита, пентландита и интерметаллидов Cu-Zn, Cu-Sn и W-Ti-Co (Астахова и др., 2010) может быть дополнен пиритом, пирротином, галенитом, бадделеитом, церианитом, природной латунью (Cu₅Zn₃) и медистым золотом.

Минеральные индикаторы условий образования железомарганцевых корок вулкана Беляевского. В железомарганцевых корках вулкана Беляевского наряду с минералами, образующимися в окислительных (пиролюзит, вернадит) и переходных к восстановительным (манганит) условиях, присутствуют кристаллизующиеся в восстановительной среде минералы (родохрозит, сульфиды, интерметаллиды, самородные элементы). Их формирование может быть связано с наличием геохимически неоднородной микросреды и различием физикохимических условий кристаллизации минералов при диагенезе. Брекчиевое строение нижних слоев корок дает основание полагать возможный вынос при извержениях обломков и существенные различия В физико-химических И термодинамических условиях минералообразования для обломков и марганцевого цемента.

										Ок	сиды ј	редко	земел	ьных	элеме	нтов						
Сп.	%	0	Na	Mg	S	Cl	K	Ca	M	1	Fe	La	Ce	Pr	Nd	Th	Σ		Сост	ав мине	ерала / со	став матрикса
1/14	Bec.	36.09	1.61	0.81			0.57	2.67	20.2	25		5.15	11.94	1.19	4.14	1.79	93.59	((Ce _{0.51} La	$u_{0.22}Nd_{0.22}$	$_{17}Pr_{0.05}Th_{0.05}$	_{0.05})О ₂ (церианит)
	At.	70.13	2.18	1.04			0.45	2.07	11.4	16		1.15	2.65	0.26	0.89	0.24		матр	икс: (Na	$a_{0.51}Mg_0$	_{0.24} Ca _{0.49} K	0.11)Mn _{2.69} (OH) ₁₄ ·3H ₂ O
10/30	Bec.	16.85									2	22.75	52.04	4.91	0.37		96.93		$(Ce_{0.71})$	La _{0.31} Pr	.0.07Nd0.005)O ₂ (церианит)
	At.	64.78										10.07	22.84	2.14	0.16							
35/02	Bec.	20.07	0.94	0.60	0.34	0.54	0.18	0.47	9.8	0 4	.18	18.71	29.10	4.03	2.86		91.82		$(Ce_{0.53})$	La _{0.34} Pr	r _{0.07} Nd _{0.05})	О2 (церианит)
	At.	62.53	2.03	1.23	0.53	0.75	0.23	0.58	8.8	9 3	.71	6.72	10.35	1.43	0.99			матри	<i>кс:</i> (Na	_{0.88} Mg _{0.4}	$_{48}Ca_{0.40}K_{0}$	$_{.16}$)Mn _{6.09} Fe _{2.54} O ₁₄ · <i>n</i> H ₂ O
15/02	Bec.	22.33	0.48	0.37				0.27	6.4	2 20	0.05	12.45	32.30	2.80	2.80		100.28		Ce _{0.64}	La _{0.25} No	$d_{0.05}Pr_{0.06}$	О2 (церианит)
	At.	61.38	0.93	0.66				0.29	5.1	4 15	5.79	3.94	10.14	0.87	0.86			матри	<i>кс:</i> (Na	$_{0.13}Mg_{0.1}$	$_{09}Ca_{0.04})(I$	Fe _{2.1} Mn _{0.7}) O ₄ (якобсит)
13/16	Bec.	12.77							3.3	5 17	7.04		50.61				83.77			$Ce_{5.88}Fe$	e _{4.97} Mn _{0.99}	$O_{13} \cdot nH_2O$
	At.	52.32							4.0	0 20	0.00		23.68									
14/16	Bec.	12.91						0.33	3.0	6 19	9.73		48.13				84.16		Ce	$_{5.53}Ca_{0.1}$	₃ Fe _{5.69} Mn	$_{0.90}O_{13} \cdot nH_2O$
	At.	51.46						0.53	3.5	5 22	2.54		21.91									
	$Pedkosemenshhae \ \phioc \phi amai$																					
Сп.	In. % O Na Mg Al Si P S Cl K Ca Mn La Ce Pr Nd Sm Pb Th ∑ Минерал/матрикс 02 Bec 30.18 1.38 0.76 11.19 0.52 0.69 2.94 3.77 9.56 20.27 1.93 8.03 0.84 1.21 7.00 100.27 Монацият /																					
2/02	Bec.	30.18	1.38			0.7	6 11	.19	0.52	0.69		2.94	3.77	9.56	20.2	27 1.9	93 8.03	0.84	1.21	7.00	100.27	Монацит /
	At.	66.50	2.12			0.9	5 12	.73	0.57	0.68		2.59	2.42	2.43	5.1	0 0.4	48 1.96	0.20	0.21	1.06		рансьеит?
7/02	Bec.	25.36	0.77	0.37	0.89	1.0	8 9.	68	0.40		0.32	1.74	9.22	7.99	19.6	53 2.	12 8.34	1.21		2.14	91.27	Монацит /
	At.	62.47	1.33	0.59	1.30	1.5	2 12	.32	0.49		0.32	1.71	6.62	2.27	5.5	2 0.:	59 2.28	0.32		0.36		рансьеит?
						•		•				Ок	сиды	Y u Zr			•					
Сп.	%	0	Ca	Mn		Y	Zr	Hf	Σ			Coc	тав мин	ерала						Мине	рал	
23/30	Bec.	25.95	0.23	5.05	1.	91	60.44	1.49	95.	07	(Zr_0)	.82Mn 0.1	1Y0.03 H	f 0.01Ca0	₀₀₇)O ₂					Баддел	пеит	
	At.	67.25	0.23	3.81	0.	89	27.47	0.35														
13/30	Bec.	29.47			15	.96	51.20	1.25	97.	87		$(Zr_{0.0})$	₅₁ Y _{0.19} Ht	f _{0.01})O ₂					Иттр	иевый (бадделеи	Г
	At.	71.12			6.	93	21.67	0.27														
3/03	Bec.	23.39		1.66	18	.37	55.42	1.12	99.	95	($Zr_{0.83}Y_{0}$	$_{0.28}$ Mn $_{0.0}$	₀₄ Hf _{0.01})	O ₂				Иттр	иевый (бадделеи	Г
	At.	63.22		1.30	8.	94	26.27	0.27					_									
14/13	Bec.	26.38	0.23	5.27	15	.49	50.47	1.15	98.	97	$(Zr_{0.})$	$_{.67}Y_{0.21}N$	In _{0.12} Ht	$C_{0.008}Ca_0$	_{.007})O ₂				Иттр	иевый (бадделеи	Γ
	At.	66.37	0.23	3.86	7.	01	22.27	0.26							~						_	
20/02	Bec.	21.81		1.09	17	.93	54.70	1.17	96.	70		$Zr_{0.88}Y_0$	_{.30} Mn _{0.0}	₃ Hf _{0.01})	\mathcal{D}_2				Иттр	иевый (бадделеи	Г
21/02	At.	62.22		0.91	9.	20	27.37	0.30						110	0						~	
21/02	Bec.	23.41		0.85	17	.95	54.62	0.71	97.	>>	(2	$Zr_{0.82}Y_0$	_{.28} Mn _{0.0}	$_{2}$ Ht _{0.005}	O_2				Иттр	иевый (бадделеи	Г
4/1.6	Bec.	64.08		0.68	8.	84	26.23	0.17	0.2			(7									~	
4/16	Bec.	21.74		1.58	17	.04	53.00		93.	56		$(Zr_{0.8})$	${}_{5}Y_{0.28}M_{1}$	$n_{0.04}O_2$					Иттр	иевый (бадделеи	Г
	Bec.	62.91		1.33	8.	8/	26.89															

Таблица 3.3. Химический состав редкоземельных и циркониевых минералов-акцессориев в корках вулкана Беляевского.

Сп.	%	0	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Mn	Cu	Ag	Au	Σ	Состав минерала / состав матрикса
1/5/18	Bec.	4.30					0.78	0.11			12.16		74.94		92.28	$Ag + Ag_2S$
	At.	22.17					2.01	0.25			18.25		57.32			матрикс: Mn ₄ O5 · nH ² O
12/30	Bec.	9.30		0.40		0.29	0.98				7.54		73.90		92.41	$Ag + Ag_2S(?)$
	At.	39.86		1.12		0.71	1.90				9.41		46.98			<i>матрикс:</i> (Мп _{0.94} Мg _{0.11} Si _{0.07})O ₄ ·3H ₂ O
15/30	Bec.	29.34	1.75	1.04			0.35	0.48		1.51	30.05		23.65		88.17	Ag
	At.	65.94	2.74	1.54			0.39	0.49		1.36	19.67		7.88			матрикс: (Na _{0.48} Mg _{0.33} Ca _{0.29})Mn _{4.18} O ₁₄ ·5H ₂ O
22/30	Bec.	28.18	2.22	1.05			0.20	0.93	0.32	1.93	31.76		19.99		86.58	Ag
	At.	63.98	3.50	1.56			0.23	0.95	0.30	1.75	21.00		6.73			матрикс: (Na _{0.56} Ca _{0.38} Mg _{0.34} K _{0.07})Mn _{4.60} O ₁₄ ·6H ₂ O
14/03	Bec.	19.97	7.37	0.97			0.99	6.52	1.78	2.34	28.97		14.82		83.73	$Ag + Ag_2S(?)$
	At.	48.15	12.37	1.54			1.19	7.09	1.75	2.25	20.35		5.30			матрикс: (Na _{1.53} Ca _{0.65} K _{0.51} Mg _{0.45})Mn _{5.92} O ₁₄ · 11H ₂ O
3/13	Bec.	10.08		0.44		1.22	0.26				5.46		84.04		101.50	$Ag + Ag_2S(?)$
	At.	39.93		1.14		2.75	0.52				6.30		49.37			матрикс: (Mn _{0.39} Si _{0.14} Mg _{0.04})(O,OH) ₂
32/02	Bec.	2.94		0.41							2.87		91.17		97.29	Ag
	At.	16.74		1,53							4.76		76.98			матрикс: Mn _{0.57} Mg _{0.18} (O,OH) ₂ ·2H ₂ O
1/13												21.16	8.11	70.36	99.63	Au _{0.47} Cu _{0.43} Ag _{0.10}
												43.50	9.83	46.67		
3/14	Bec.	20.49	1.19	0.88		0.50		0.76		1.82	21.75	9.59	2.89	31.70	91.56	Au _{0.48} Cu _{0.45} Ag _{0.08}
	At.	58.55	2.37	1.65		0.81		0.98		2.07	18.09	6.90	1.23	7.36		матрикс: (Mn _{0.62} Ca _{0.07} Mg _{0.06} Na _{0.05} Si _{0.03})(O,OH) ₂ ·nH ₂ O
6/14	Bec.	19.27		0.75		0.36		0.79	0.29	2.48	24.26	11.50	2.08	28.19	89.96	Cu _{0.53} Au _{0.42} Ag _{0.06}
	At.	56.70		1.44		0.61		1.04	0.35	2.91	20.78	8.52	0.91	6.74		матрикс: (Mn _{0.72} Ca _{0.10} Mg _{0.05} Si _{0.02} K _{0.01} (O,OH,Cl) ₂ ·nH ₂ O
8/14	Bec.	26.30		0.96		0.41		0.74	0.36	6.00	25.68	8.91	1.07	19.36	89.78	Cu _{0.56} Au _{0.40} Ag _{0.04}
	At.	63.39		1.53		0.56		0.80	0.35	5.77	18.03	5.41	0.38	3.79		матрикс: (Ca _{0.82} Mg _{0.22} Si _{0.08} K _{0.05})Mn _{2.56} O ₉ Cl _{0.11} ·3.5H ₂ O
10/14	Bec.	22.77	2.68	1.29		0.31		1.18	0.48	2.78	40.08	2.47	0.47	6.88	81.40	Cu _{0.50} Au _{0.44} Ag _{0.06}
	At.	56.33	4.62	2.10		0.43		1.32	0.49	2.75	28.87	1.54	0.17	1.38		матрикс: (Na _{0.82} Ca _{0.68} Mg _{0.52} K _{0.12})Mn _{7.18} O ₁₄ ·11H ₂ O
11/14	Bec.	19.36		0.92	0.43	0.55		0.62	0.49	2.78	29.66	8.43	1.28	19.01	83.54	Cu _{0.55} Au _{0.40} Ag _{0.05}
	At.	55.92		1.76	0.74	0.91		0.80	0.57	3.21	24.95	6.13	0.55	4.46		матрикс: (Ca _{0.52} Mg _{0.28} Si _{0.15} Al _{0.12} K _{0.09})Mn ₄ O ₉ Cl _{0.13} ·7H ₂ O
12/14	Bec.	20.67	1.60	1.03		0.32		0.64	0.42	2.50	32.50	3.38	0.88	12.94	76.86	Au _{0.52} Cu _{0.42} Ag _{0.06}
	At.	58.07	3.12	1.90		0.51		0.81	0.48	2.80	26.59	2.39	0.37	2.95		матрикс: (Ca _{0.43} Na _{0.36} Mg _{0.29} Si _{0.08} K _{0.07})Mn _{4.12} O ₉ nH ₂ O
6/13	Bec.	24.81		0.85		0.98	3.28	0.63	0.43	1.39	23.87	9.66	2.24	31.17	99.30	$Au_{0.48}Cu_{0.46}Ag_{0.06}$
	At.	60.77		1.37		1.36	4.01	0.70	0.43	1.36	17.03	5.96	0.81	6.20		матрикс: (Mn _{0.55} Ca _{0.04} Mg _{0.04} Si _{0.04} K _{0.01})(O,OH,Cl) ₂ S _{0.13}
10/13	Bec.	29.67	4.56	1.04		0.27	4.43	0.62	0.38	1.71	32.21	5.52	1.22	18.41	100.02	Au _{0.49} Cu _{0.45} Ag _{0.06}
	At.	60.00	6.42	1.38		0.31	4.47	0.56	0.31	1.38	18.97	2.81	0.36	3.02		матрикс: (Na _{1.37} Ca _{0.32} Mg _{0.32} Si _{0.07} K _{0.07})Mn _{4.43} O ₁₄ S _{1.04}
19/02	Bec.	22.56		1.20				1.43	0.70	1.99	29.54	6.68	1.50	18.14	83.72	Cu _{0.50} Au _{0.44} Ag _{0.06}
	At.	60.89		2.13				1.74	0.77	2.14	23.22	4.54	0.60	3.98		матрикс: (Ca _{0.07} Mg _{0.07} K _{0.03})Mn _{0.76} (O,OH) ₂ Cl _{0.06} nH ₂ O

Таблица 3.4. Благородные металлы в марганцевых корках вулкана Беляевского

Пирогенный вулканический материал повсеместно входит в состав изученных образцов. К нему можно отнести магнетит и титаномагнетит, попавшие вместе с вулканической пылью, в то время как генезис тодорокита неоднозначен. Тодорокит в марганцевых конкрециях рассматривается как минерал, образующийся в раннем диагенезе (Halbach et al., 1981; Marchig, Halbach, 1982) в щелочной среде при топотактической трансформации термодинамически нестабильного вернадита или триклинного бёрнессита (Bodeï et al., 2007). В колломорфных слоях изученных нами корок тодорокит является диагенетическим минералом, а первоначально отлагались водонасыщенные, обогащенные щелочами (Na, K), щелочными землями (Mg, Ca, Ba) и Mn²⁺ аморфные оксигидроксиды марганца. В марганцевых микроконкрециях ядразародыши сложены бёрнесситом, а формировавшийся позднее тодорокит образует ламинарнослоистую оболочку, образование которой периодически прерывалось быстрым накоплением колломорфных слоев, сложенных водонасыщенными оксидами марганца.

Образованию родохрозита способствовали восстановительные условия, создаваемые в металлоносном осадке при бактериальном разложении в осадке мягких тканей планктонных и бентосных организмов (Юдович, Кетрис, 2014). По альтернативной версии, родохрозит мог быть вынесен при извержениях вместе с пирокластическим материалом из миоценчетвертичного осадочного чехла Центральной котловины. Линзы и желваки кальциевого родохрозита (кутнагорита) присутствуют на соседних территориях в позднемиоценплейстоценовых осадках керна скважины ОDP 799 (трог Кита-Ямато). Здесь образование родохрозита предполагается на глубинах 1-80 м ниже поверхности дна за счет первично седиментационного марганца (Matsumoto, 1992). Согласно другим авторам (Johnson et al., 2016), родохрозит формировался при перекристаллизации ранее отложенных манганокальцитовых слоев под воздействием флюидов. Состав родохрозита скв. 799 укладывается в формульный ряд Mn_{0.68-0.74}Ca_{0.21-0.25}Mg_{0.03-0.05}Fe_{0.01-0.02}CO₃ (Johnson et al., 2016). Родохрозит в исследованном нами образце корки 2069-2-5 не содержат железа и имеет более марганцовистый и низкокальциевый состав: Mn_{0.71-0.89}Na_{0.05-0.06}Mg_{0.05-0.06}K_{0.02-0.03}Ca_{0.01-0.02}Ba_{0.01-} 0.02 Sr0.01 CO3. Развивающиеся в родохрозите по трещинам спайности бёрнессит и манганит (рис. 3.73), по-видимому, представляют продукты позднего окисления марганца.

Аутигенные карбонаты Mn распространены в биоорганических илах глубоководных депрессий современных эпиконтинентальных, окраинных и эвксинных бассейнов (Юдович, Кетрис, 2014). В стратифицированной водной толще распад сапропелевого вещества создает аноксию и индуцирует высокую щелочность придонных вод. Это способствует образованию родохрозита, например, в депрессии Ландсорт Балтийского моря (Lepland., Stevens, 1998). В корках Красного моря вместе с родохрозитом обнаружены капельки нефти (Dekov et al., 2007).

Родохрозит встречается в Беринговом море (Hein et al., 1979) и в глубоководных пелагических осадках Тихого океана (Логвиненок и др., 1972; Волков и др., 1979; Coleman et al., 1982).

Причиной субокислительных И восстановительных условий кристаллизации марганцевых фаз на вулкане Беляевского могло быть вовлечение в низкотемпературный гидротермальный процесс поровых вод глинисто-диатомовых илов, присутствующих в осадочном чехле Японского моря. На это косвенно указывают отмечаемые некоторыми исследователями состав и значительная пористость базальтов, характеризующие высокую флюидонасыщенность исходной магмы (Свининников, Съедин, 1984; Прокудин и др., 2018). Повышенные щелочность, глиноземистость и титанистость базальтов, высокие концентрации в них литофильных элементов (Rb, Ba, Sr, Zr) и легких лантаноидов позволяют предполагать ассимиляцию магматическими расплавами материала осадочного чехла или пород более древней сиалической коры. Глинистые и биокремнистые илы осадочного чехла котловин Японского моря содержат горизонты отложений мощностью 3-5 м, обогащенных органическим веществом (до 5-8.5% Corg.) (Föllmi et al., 1992; Stein, Stax, 1992). Бактериальное разложение органического вещества, вероятно, могло способствовать насыщению поровых вод углекислотой, сероводородом, углеводородами (метаном и др.) и обогащать их растворенным марганцем и микроэлементами. Известно, что содержание растворенного Mn в аноксических водах современных бассейнов в десятки тысяч раз может превышать таковое в аэрируемых морских водах (Сапожников, 1984; Холодов, 2002). А органическое вещество и фракции битумоидов, содержащиеся в биокремнистых илах, могли быть источником микроэлементов и благородных металлов, как показано на примере изучения углеродистых силицитов триаса Сихотэ-Алиня (Волохин, Иванов, 2007; Волохин, Карабцов, 2009; 2016). Залегающие в толщах мезозойских силицитов стратиформные марганцевые отложения Сихотэ-Алиня содержат также медистое золото, а Мп-корки меловых жильных брекчий – церианит, палладий и платину (Волохин и др., 2019).

Марганцевые минералы корок вулкана Беляевского сформированы последовательностью процессов: излиянием богатых марганцем растворов и коагуляцией Диагенетическая коллоидов с высаживанием гелеподобных аморфных масс. раскристаллизация аморфных оксигидроксидов марганца, сопровождаемая отгонкой части щелочных и щелочноземельных элементов, приводила к образованию в субокислительных условиях и при низких температурах тодорокита и бёрнессита.

Марганцевые акцессории (квенселит, гетеролит, гидрогетеролит, креднерит, манганотанталит), по-видимому, являются побочным продуктом диагенетической раскристаллизации марганцевых гидрооксидов, локально обогащенных Pb, Zn, Cu и W.

Неравномерное распределение органического вещества и локальные различия состава металлоносных илов, вероятно, создавали микроочаги с условиями, благоприятными для кристаллизации сульфидов металлов, самородных элементов и интерметаллидов.

Выводы.

1. Марганцевые корки вулкана Беляевского в Центральной котловине Японского моря, формировавшиеся в позднеплиоцен-плейстоценовое время, имеют сложные строение и полиминеральный состав (аморфные оксигидроксиды Мп, манганозит, манганит, вернадит, тодорокит, бёрнессит, пиролюзит, родохрозит, квенселит, гетеролит, гидрогетеролит, тунгомелан), отражающий изменчивые литодинамические и физико-химические условия их образования.

2. Подтвержден и дополнен ранее опубликованный список акцессорных минералов. Кроме ранее отмеченных: самородного Ag, интерметаллических соединений вида Cu-Zn, Cu-Sn, W-Ti-Co, Fe-Cr, халькопирита, сфалерита, пентландита, барита (Астахова и др., 2010), в корках присутствуют магнетит, титаномагнетит, гематит, титаногематит, пирит, пирротин, галенит, монацит, церианит, бадделеит. Основными концентраторами P3Э в изученных микрозернах Mn-корок являются оксиды (церианит) и фосфаты (монацит?). Тербий концентрируется в пирогенном магнетите и гематите, а концентраторами иттрия и гафния являются оксиды циркония (бадделеит и иттриевый бадделеит).

3. В нижнем брекчиевом слое марганцевой корки вулкана Беляевского впервые были установлены многочисленные частицы медистого золота, преобладающие в вулканокластах, представленных манганитом.

4. Ассоциация рудных акцессорных минералов в корках контрастна. Наряду с минералами-оксидами присутствуют минералы, кристаллизующиеся в отсутствие кислорода в сероводородной или восстановительной среде (сульфиды, интерметаллиды, самородные элементы). Причиной могут быть как геохимические неоднородности микросреды, так и различия физико-химических условий их кристаллизации. Брекчиевое строение нижних слоев корок дает основание полагать возможный вынос обломков и существенные различия в физико-химические и термодинамические условиях марганцевой и аутигенной минерализации обломков и марганцевого цемента.

5. В составе рудоносных растворов значительную роль, по-видимому, играли вовлеченные гидротермальный процесс интерстиционные В воды миоценраннеплейстоценовых глинисто-диатомовых отложений. которые служить могли дополнительным благородных источником растворенного Mn, металлов ряда И микроэлементов и создавать минералообразующую среду.

104

6. Кристаллизация пиролюзита в трещинах, порах и на поверхности микроконкреций и корок, как и формирование некоторых минералов-оксидов, происходило на поздних стадиях образования верхней оболочки корок в условиях вентиляции придонных вод и высокого окислительного потенциала среды.

3.4.1. Химический состав железомарганцевых корок Японского моря.

Макроэлементы. По имеющимся литературным данным железомарганцевые корки в Японском море приурочены к вулканическим постройкам. Они характеризуются селективным накоплением марганца по отношению к железу (Михайлик, 2009; Михайлик и др., 2014а). Количество марганца изменяется от 1.30 до 56.3% (табл. 3.5) с максимально известным – 63.1% (Астахова, 2021). Железо тоже имеет значительный разброс в концентрации – 0.01-26.6% (табл. 3.5) при наибольшем содержании в корках Японского моря 42.5% (Астахова, 2021). (Богданов и др., 2006). Значительные вариации содержания Мп и Fe характерны для гидротермальных осадков океана (Богданов и др., 2006), что связывается с дифференциацией вещества гидротермального флюида (Лисицын и др., 1993) и различной удаленностью мест отложения корок от выходов гидротерм (рис. 3.13). Они отражаются в величине отношения Mn/Fe, который изменяется от 0.12 до 5580 (табл. 3.5). В этот интервал укладываются и значения, приведенные в работе Астахова (2021).

Максимально известное количество титана, определённого за время изучение корок Японского моря, составляет 1.23% (табл. 3.5). Однако в этой пробе установлены и высокие концентрации кремния и алюминия, что указывает на наличие алюмосиликатов, содержащих титан. Остальные пробы ЖМ-корок характеризуются низкой концентрацией Ті, от 0.002 до 0.29% при среднем содержании 0.07%, что характерно для гидротермальных образований (Батурин, 1993). Содержания фосфора в корках также незначительны, часто ниже 0.01%, с максимальной концентрацией до 0.31% в пробе, драгированной с континентального склона Корейского полуострова. Щелочные и шелочноземельные элементы (табл. 3.5) в корках в основном входят в состав акцессорных минералов, что было показано ранее (Волохин и др., 2020б). В образцах с максимальным содержанием марганца количество этих элементов минимально (табл. 3.5). Высокие концентрации натрия в пробах также связываются с присутствием галита, который был установлен ранее (Астахова и др., 2010; Волохин и др., 2020б).

	Si	Ti	Al	Fe	Mn	Mg	Ca	Na	K	Р	ппп	Mn/Fe	(Fe+Mn)/Ti
2069/2-1	1.08	0.02	0.81	2.50	50.8	0.34	1.52	4.06	0.52	0.034	12.4	20.3	2665
2069/2-2	5.61	0.04	1.54	2.63	43.5	1.32	1.77	2.56	1.04	0.027	13.8	16.5	1538
2069/2-3	2.52	0.02	0.76	4.06	49.4	0.44	1.45	4.01	0.57	0.032	12.3	12.2	2673
2069/2-П7	1.63	0.02	0.48	6.34	49.5	1.11	0.57	1.12	1.07	0.055	14.8	7.81	5584
2069/2-П6-1	2.49	0.01	0.75	0.61	45.2	1.81	1.81	2.20	0.94	0.029	15.5	74.1	4581
2069/2-П6-2	0.94	0.01	0.65	0.37	51.8	1.60	1.26	1.58	1.13	0.057	15.1	152	5095
2069/2-15-1	0.68	0.06	0.34	4.01	52.9	1.29	1.51	2.48	0.93	0.023	14.1	13.2	1138
2069/2-15-2	0.79	0.01	0.36	1.14	53.2	1.02	0.85	1.18	0.81	0.056	15.0	46.7	5434
2069-2-1	1.52	0.02	0.62	0.51	52.1	0.39	1.43	4.34	0.57	0.026	11.7	102	2631
2069-2-2	4.78	0.03	1.26	2.40	42.5	2.01	2.13	3.06	1.19	0.036	10.8	17.7	1497
1945	0.65	0.006	0.29	0.08	56.3	0.51	0.57	0.55	0.48	0.067	14.0	704	5638
1945-A	0.65	0.01	0.36	0.46	54.3	0.92	1.12	1.63	0.65	0.058	11.2	118	5476
1945-Б-1	1.43	0.01	0.42	9.05	47.2	1.57	0.78	1.21	1.49	0.027	15.5	5.22	6592
1945-Б-2	2.49	0.02	0.59	4.66	48.0	1.52	0.72	1.15	1.48	0.029	12.8	10.3	2633
1945-Б-3	4.68	0.04	1.19	4.32	43.5	0.90	1.21	2.99	1.13	0.019	13.1	10.1	1196
1945-1	4.40	0.03	1.00	2.58	47.9	0.71	0.54	0.69	0.80	0.056	12.7	18.6	1683
1945-2	1.03	0.02	0.49	4.25	47.7	1.37	1.54	2.47	1.02	0.030	10.8	11.2	2598
1945-3-1	1.57	0.02	0.73	4.88	48.3	0.97	1.19	2.42	1.07	0.077	13.4	9.90	2659
1945-3-2	0.86	0.01	0.43	0.01	55.8	0.80	0.60	0.87	0.71	0.061	14.7	5580	5581
1945/4	7.76	0.04	2.53	1.43	37.9	1.63	1.35	3.16	1.12	0.024	11.8	26.5	983
1945-6	0.71	0.006	0.28	0.36	55.0	0.35	0.59	0.75	0.39	0.076	13.9	153	5536
1945-7-1	6.53	0.04	1.55	2.06	39.8	1.59	1.70	2.25	1.24	0.038	13.4	19.3	837
1945-7-2	3.87	0.04	1.13	1.37	46.7	1.26	1.14	1.86	1.18	0.038	11.7	34.1	1278
1945-8	3.76	0.04	1.19	1.02	44.7	1.32	1.63	2.40	1.23	0.043	12.0	43.8	1143
1344/16	5.74	0.02	0.43	5.53	41.9	1.47	0.69	1.22	1.49	0.036	15.9	7.58	2372
1344	0.96	0.01	0.09	5.17	52.7	1.74	0.79	1.46	1.34	0.069	13.1	10.2	5787
1344-1	19.5	0.01	0.30	23.4	8.27	1.86	0.27	1.31	0.80	0.048	7.49	0.35	3194
2408/4-1	21.9	1.23	7.87	11.2	1.30	1.58	2.67	1.89	1.72	0.039	6.80	0.12	10
2408/4-2	23.0	0.36	3.25	13.5	5.69	1.87	1.64	1.21	2.80	0.066	7.14	0.42	53
2528/4	18.7	0.05	1.88	26.6	3.18	0.97	1.04	1.75	1.28	0.312	6.95	0.12	581

Таблица 3.5. Содержание макроэлементов и потери при прокаливании (ппп), а также отношение Mn/Fe и величина (Fe+Mn)/Ti модуля в железомарганцевых корках Японского моря.

										П	родолж	кение та(блицы 3.5
7735-2a	0.45	0.002	0.36	0.16	51.2	2.23	0.86	1.52	1.32	0.021	13.9	320	25680
7735-26-1	0.25	>п.о.	0.27	5.54	53.5	2.08	0.89	1.57	1.20	0.066	13.0	9.66	
7735-26-2	0.92	0.01	0.44	2.85	49.1	1.12	1.29	2.36	0.81	0.096	10.4	17.2	5195
7749/2-3	3.29	0.03	0.67	3.15	46.9	0.89	1.00	3.84	1.01	0.027	11.5	14.9	1668
7751/5	11.08	0.12	1.77	15.51	23.4	1.11	0.96	1.38	1.12	0.096	9.75	1.51	324
7753/1	2.06	0.02	0.46	1.89	50.2	0.99	0.72	1.03	1.06	0.120	12.7	26.6	2605
7753/1A	6.07	0.07	1.78	4.10	37.6	1.39	0.75	1.42	1.55	0.069	12.0	9.17	596
7753/1A-1	5.75	0.08	2.18	5.20	41.2	1.73	0.70	1.39	1.58	0.050	12.2	8.02	586
7766/3	22.7	0.29	6.17	8.93	4.95	1.50	0.79	2.43	2.47	0.112	7.46	0.55	48
7766/4	3.03	0.03	0.89	2.28	46.6	1.35	1.16	1.48	0.98	0.060	14.4	20.4	1629
7766/4б	1.19	0.01	0.41	0.35	52.5	1.27	0.79	1.45	1.11	0.073	15.8	150	5285
7778/5	5.58	0.01	0.03	4.35	42.6	1.65	0.60	1.35	1.50	0.067	12.4	9.79	4695
77106/3	3.41	0.03	0.92	1.55	48.0	1.67	0.85	1.64	1.46	0.107	15.4	31	1652
77107/2	8.23	0.05	1.39	6.54	34.4	1.82	0.72	1.24	1.62	0.026	11.9	5.26	1024
Среднее	5.15	0.07	1.17	4.75	43.2	1.30	1.09	1.91	1.16	0.060	12.42	178	692

2069 – подводный вулкан Беляевского; 1945, 1344 – подводный вулкан Медведева, 2408/4 – Восточно-Корейская возв; 2528/4 – Континентальный склон Корейского п-ова (вулканическая постройка в жёлобе Кунсан (Гёнзан)); 7735 – возв. Гэбасс; 7749; 7766 – возв. Кольцо (полигон 3); 7751, 7753 – воз. Евланова (Полигон 4); 7778 – (наложенная) постройка на южном Ямато, полигон 5; 77106, 77107 – подводная возв Мацу (полигон 6).



Рис. 3.13. Последовательность выпадения минералов из гидротермального факела при его охлаждении и разбавлении придонной водой, смена участков восстановительной, нейтральной и окислительной среды и соответственно окраска дымов курильщиков (Лисицын и др., 1993).
Рудные элементы. К рудным элементам в железомарганцевых корках относят V. Co. Ni, Cu, Zn, Mo и Pb (Батурин, 1993; Батурин и др., 2010). В корках Японского моря их содержания значительно варьируют (в г/т): для V – 35.2-1624; Co – 3.98-945; Ni – 21.3-3065; Cu - 14.2-785; Zn - 14.0-1148; Mo - 19.5-724 и Pb - 0.09-356 (табл. 3.6). Содержания Ni и Zn превышают ранее отмеченные максимальные концентрации этих элементов: 2432 и 610 г/т, соответственно (Астахова, 2021). Содержания вышеперечисленных рудных элементов в основном ниже, чем в океанских железомарганцевых рудах (Кобальтбогатые., 2002; Hein et 2013), И большей степени соответствуют таковым в гидротермальных al., В железомарганцевых образованиях океана. Максимальные концентрации Ni, Cu и Zn установлены в одной пробе, поднятой на подводной возвышенности Гэбасс в Центральной Высокие концентрации котловине Японского моря. этих металлов В оксидных железомарганцевых корках связаны с их нахождением в сульфидной форме (Астахова, и др., 2010; Колесник, Астахова, 2018; Волохин и др., 2020б). Это может быть косвенным свидетельством близости залежей глубоководных полиметаллических сульфидов (ГПС), однако в данный момент этот вопрос не рассмотрен. Есть сведения о высоких содержаниях (до первых процентов) ряда рудных элементов в гидротермальных марганцевых корках задуговых бассейнов, которые ассоциируются с ГПС (Pelleter et al., 2017).

Таблица 3.6. Концентрации рудных элементов в железомарганцевых корках Японского моря.

	V	Со	Ni	Cu	Zn	Мо	Pb
2069/2-1	315	114	151	19.6	39.7	77.0	7.90
2069/2-2	214	209	244	79.2	55.4	137	8.85
2069/2-3	210	158	146	67.9	43.2	76.6	6.63
2069/2-П7	369	247	1052	97.6	247	186	21.0
2069/2-П6-1	732	945	1524	245	528	642	12.0
2069/2-П6-2	1624	768	852	221	206	397	4.28
2069/2-15-1	266	187	728	93.1	242	285	15.8
2069/2-15-2	360	295	1175	111	298	231	5.98
2069-2-1	278	223	386	141	134	148	26.9
2069-2-2	426	308	544	78.3	160	158	20.1
1945	131	348	288	36.8	65.0	293	3.00
1945-A	161	255	271	82.0	128	285	5.40
1945-Б-1	87.8	55.9	84.7	39.6	115	568	16.8
1945-Б-2	75.8	53.0	89.2	25.3	57.8	426	18.7
1945-Б-3	75.8	109	184	37.6	200	224	13.2
1945-1	156	54.1	85.3	35.5	124	231	13.3
1945-2	406	724	423	101	487	157	10.8
1945-3-1	102	390	241	35.5	62.8	179	8.55
1945-3-2	289	628	288	50.8	124	251	4.55
1945/4	276	865	594	41.5	270	157	5.53
1945-6	180	279	224	47.1	104	171	5.00
1945-7-1	375	265	525	151	323	674	29.7
1945-7-2	321	297	496	123	230	392	17.9
1945-8	384	696	401	76.1	317	209	10.0
1344/16	284	40.1	136	76.3	141	455	1.75
1344	78.5	10.1	55.6	29.9	70.5	724	8.50
1344-1	35.2	3.98	21.3	16.8	33.4	85.2	1.95

					Пр	одолжение т	аблицы 3.6
2408/4-1	103	32.8	84.0	25.8	162	19.5	23.5
2408/4-2	168	104	196	27.0	175	84.1	66.9
2528/4	182	53.0	103	14.2	112	55.4	44.8
7735-2a	701	647	3065	785	1148	347	8.8
7735-26-1	915	238	2250	426	875	218	0.09
7735-26-2	1035	752	1933	391	238	176	3.69
7749/2-3	131	38.9	102	36.7	49.3	179	1.68
7751/5	669	517	2017	511	497	362	356
7753/1	575	224	522	132	310	306	42.1
7753/1A	744	423	698	119	301	668	112
7753/1A-1	492	135	534	109	265	456	19.8
7766/3	128	70.3	509	75.1	244	85.3	35.1
7766/4	569	582	413	403	218	378	13.9
7766/46	809	286	589	428	248	467	11.7
7778/5	74.5	63.5	456	14.5	14.0	180	1.20
77106/3	588	63.6	714	488	261	574	12.5
77107/2	951	211	681	277	171	381	56.1
среднее	387	295	593	146	229	290	25.3

Примечание: содержания макроэлементов смотри табл. 3.5,

В гидротермальных Мп корках «горячих» точек Гавайских островов концентрация Ni составляет в среднем 1377 г/т, Cu – 72 г/т, Co – 283 г/т (Hein et al., 1996); для корок островодужных систем их значения составляют Ni – 310 г/т, Cu – 120 г/т, Co – 33 г/т (Moorby et al., 1984); в низкотемпературных Mn образованиях центральной части Тихого океана величины этих элементов достигают Ni – 4800 г/т; Cu – 3100 г/т; Co – 35 г/т; и, кроме того, в корках поля ТАГ Атлантики - Ni до 180 г/т, Cu до 2620 г/т, Co до 50 г/т (Mills, Wells, 2001). Гидрогенные железомарганцевые корки, например, Тихого океана характеризуются более высоким значением суммы этих цветных металлов в среднем до 14000 г/т (Андреев, 1994).

Концентрации молибдена в Fe-Mn корках подводных вулканов и возвышенностей Японского моря составляет в среднем 297 г/т (табл. 3.6). Наибольшее значение этого элемента в корках Японского моря составляет 1730 г/т (Астахова, 2021), что сближает его с островодужными гидротермальными железомарганцевыми корками, где количество Мо достигает 2100 г/т (Moorby et al., 1984). Повышенные концентрации ванадия в Fe-Mn корках Японского моря относительно его среднего содержания в гидротермальных корках Мирового океана возникают за счет повышенных концентраций этого элемента в базальтах, слагающих подводные возвышенности Японского моря (Съедин, 1989).

На классификационной диаграмме Э. Боннати (рис. 3.14) составы ЖМ-корок Японского моря попадают в поле гидротермальных, преимущественно марганцевых, образований, что не противоречит общей картине распределения как основных рудных, так и микроэлементов.



Рис. 3.14. Составы ЖМ-корок Японского моря на классификационной диаграмме Е. Бонатти (Bonatti et al., 1972)

Микроэлементы. К числу элементов, дающих повышенные концентрации в гидротермальных корках, относится литий (Hein, Koschinsky, 2014). Его содержание в изученных корках колеблется в пределах (г/т) 5.29 - 1008, составляя в среднем по 44 пробам 250 г/т (табл. 3.7).

Повышенные концентрации этого элемента в железомарганцевых образованиях Японского моря отмечались и ранее до 902 г/т, в работах Скорняковой с соавторами (1997); Астахова (2021), или до 1210 г/т в железомарганцевых корках вулкана Беляевского (Батурин, 2011). По данным Н.Астаховой (2021), среднее содержание Li в железомарганцевых корках Японского моря составляет (по 53 пробам) 238 г/т, что близко соответствует расчитанной нами величине 250 г/т. Такие величины Li характерны для железомарганцевых корок, образовавшихся в результате гидротермальной деятельности. Так, для гидротермальных корок Тихого океана содержания лития достигают 1500 г/т. (Батурин, 1993) при среднем содержании по Мировому океану ~ 800 г/т (Кобальтбогатые.., 2002). Для низкотемпературных гидротермальных Mn корок островных дуг концентрации Li достигают 530 г/т (Usui et al., 1997).

Высокое содержание Sr (табл. 3.7) в Fe-Mn Японского моря связано с присутствием барита (рис. 3.15) в микротрещинах рудной фазы корок. (Астахова и др., 2010; Волохин и др., 2020б). Барий в Fe-Mn корках Японского моря содержится в пределах от 223 до 32750 г/т (табл.

3.7), в среднем 8625 г/т. Величина отношения Ва/Ті меняется в широких пределах от 0.02 до 722. Для гидрогенных корок Мирового океана среднее значение Ва/Ті составляет 0.14 (Кобальтбогатые.., 2002). По этому показателю часть образцов железомарганцевых корок Японского моря может быть отнесена к гидрогенным образованиям. Это указывает на неоднородность состава образцов железомарганцевых корок и свидетельствует в пользу смешения источников элементов. В гидротермальных корках «горячих» точек содержание Ва достигает 933 г/т (Hodkinson et al., 1994); в Мп образованиях островодужных вулканов концентрация Ва составляет 1733 г/т (Hein et al., 1987), срединно-океанических хребтов – 2400 г/т (Mills, Wells, 2001); кроме того, в низкотемпературных Мп накоплениях центральной части Тихого океана содержания Ва достигают 7020 г/т (Usui et al., 1997). Однако известно, что высокие содержания Ва в морских осадках связаны и с зонами высокой биологической продуктивности (Варенцов и др., 1989).

В ряде образцов железомарганцевых корок вулкана Беляевского установлены необычно высокие содержания галлия: более 200-300 г/т (по: Батурин, 2011), или 600-800 г/т (по: Михайлик, Ханчук, 2011). В большинстве других корок Японского моря такие высокие концентрации Ga в корках не встречены (табл. 3.7). Проведенные специальные исследования (Михайлик и др., 2015) этого феномена позволили установить, что существенная доля Ga сосредоточена в остаточной алюмосиликатной компоненте и представлена пепловым материалом вулкана Чанбайшань (Пектусан), т. к. пеплы только этого вулкана в колонках морских осадков характеризуются повышенным содержанием Ga относительно пепловых прослоев других вулканов (Сахно, Уткин, 2009). Более того, повышенные содержания Ga в гидротермальных Fe-Mn корках вулканических сооружений задуговых бассейнов являются важным признаком, указывающим на наличие ΓΠC, В том числе несущих благороднометальную минерализацию (Noguchi et al., 2007).

Концентрации остальных микроэлементов в среднем укладываются в интрвалы их содержания в гидротермальных железомарганцевых образованиях различных геодинамических обстановок (Богданов и др., 2006; Hodkinson et al., 1994; Usui et al., 1997; Conrad et al., 2017; Pelleter et al., 2017 и др.).



Рис. 3.15. Барит в микротрещинах железомарганцевых корок Японского моря.

Редкоземельные элементы и иттрий. Иттрий рассматривается как геохимический двойник РЗЭ и на диаграммах ставится в ряд лантаноидов между Dy и Ho, согласно близости величин их ионных радиусов (Ho³⁺ – 0,901Å; Y³⁺ – 0,900Å) и электроотрицательности (Ho³⁺ – 1,10; Y³⁺ – 1,11) (Bau, Dulsky, 1995).

Концентрации редкоземельных элементов и иттрия в железомарганцевых корках Японского моря приведены в табл. 3.8. Сумма РЗЭ изменяется в широких пределах, от 7.5 до 1183 г/т, составляя, в среднем, 140 г/т (табл. 3.8). В большинстве гидротермальных железомарганцевых корках сумма РЗЭ обычно меньше 100 г/т (Ваи et al., 2014), и превышение этой суммы РЗЭ может указывать на преобладание гидрогенного вклада в концентрацию РЗЭ в корках. В медленно накапливающихся гидрогенных корках приэкваториальной Пацифики сумма РЗЭ достигает величин порядка 5000 г/т (Hein et al., 2012).

Распределение РЗЭ, нормированных к составу постархейского сланца PAAS, приводится на рис. 3.16. Величина цериевой аномалии, расчитаной как Ce/Ce*=Ce_{sn}/(La_{sn}*0.5)+(Pr_{sn}*0.5)

(где sn - исходное значение концентрации элемента, нормализованое к PAAS), изменяется в широких пределах от 0.01 до 3.02 и указывает на полигенетичную природу церия, а также многофакторность процессов его концентрации в корках. Величина европиевой аномалии в корках более выдержана. Как и цериевая, она показывает как отрицательные, так и положительные значения, изменяясь в интервале от 0.89 до 1.33. Предыдущими исследователями (Батурин, 2011) установлена отрицательная европиевая аномалия для железомарганцевых корок подводных вулканов Тарасова, Беляевского и молодого вулкана на подводной возвышенности Северное Ямато. По мнению Г.Н. Батурина, это обусловлено долговременностью гидротерм, которые вымывали из коренных пород восстановленный европий (Eu²⁺), более подвижный по сравнению с прочими двухвалентными ионами РЗЭ. Вследствие этого поздние порции гидротермальных растворов, поставлявших элементы, накапливающиеся в железомарганцевых корках, оказались обеднены европием по сравнению с первоначальными растворами. Таким образом, сложившееся представление, что наличие положительной европиевой аномалии в корках является безусловным признаком их гидротермального происхождения, в данном случае не подтверждается.

На классификационных диаграммах Bau et al. (2014) отношения величин цериевой аномалии к содержанию Nd (рис. 3.16 а) и нормализованных к PAAS величин Y и Ho (рис. 3.17 б) железомарганцевые корки Японского моря тяготеют к гидротермальным образованиям, но часть составов корок располагается в смежных полях, отвечающих образованиям другого генезиса, что объясняется их формированием в обстановке приконтинентального литогенеза (Михайлик и др., 20146; 2015; 2017).

Элемент	Li	Be	Sc	Cr	Ga	As	Rb	Sr	Zr	Nb	Cd	Ba	Cs	Hf	Та	W	Tl	Th	U
2069/2-1	14.1	0.32	1.59	7.91	19.1	25.9	14.7	423	9.46	1.39	0.39	1398	0.91	0.14	0.11	7.88	1.02	0.86	8.32
2069/2-2	610	0.64	2.30	17.2	18.7	30.7	28.5	746	15.0	2.08	1.46	3210	1.68	0.30	0.15	7.47	0.70	1.68	5.43
2069/2-3	105	0.29	1.38	26.1	17.9	22.5	13.3	456	19.6	1.33	0.32	1800	0.83	0.41	0.06	7.29	0.95	0.78	12.5
2069/2-П7	6.90	0.21	1.37	11.0	19.4	47.1	12.4	2177	9.42	1.20	1.05	11942	0.54	0.11	0.07	77.7	3.47	1.44	17.9
2069/2-П6-1	1008	0.48	1.81	1.81	27.7	62.8	10.1	3393	24.4	1.92	19.4	32750	0.41	0.35	0.09	37.5	51.7	0.90	3.05
2069/2-П6-2	312	0.39	1.25	1.79	27.0	66.7	10.3	2898	14.3	1.01	4.32	28800	0.36	0.13	0.05	264	7.96	0.46	6.95
2069/2-15-1	842	0.23	1.03	8.21	19.0	46.9	9.94	989	7.71	1.09	7.54	5493	0.28	0.05	0.06	21.0	3.39	0.41	6.37
2069/2-15-2	135	0.21	0.94	6.60	22.2	58.8	7.23	2198	10.4	0.68	1.44	12485	0.18	0.09	0.04	103	2.91	0.30	15.6
2069-2-1	110	0.19	1.11	13.8	18.4	25.0	12.0	630	7.25	0.97	0.75	3492	0.73	0.10	0.08	9.46	4.36	0.75	8.72
2069-2-2	417	0.60	2.96	17.2	19.9	36.8	32.4	1239	36.8	1.91	1.95	8158	1.56	1.01	0.14	9.04	3.15	1.35	9.17
1945	44.6	0.15	0.57	0.42	20.1	71.7	5.53	1837	3.36	0.41	2.06	4022	0.33	0.02	0.04	59.5	1.70	0.24	9.80
1945-A	766	0.24	0.68	1.70	19.6	46.7	7.65	1193	5.04	0.59	3.28	2260	0.43	0.07	0.05	39.3	1.10	0.43	7.56
1945-Б-1	17.7	0.31	1.12	23.3	18.2	50.7	15.1	2545	63.2	0.89	1.88	8600	0.59	1.38	0.11	82.4	2.55	0.37	3.94
1945-Б-2	25.0	0.30	1.53	30.5	16.5	53.8	19.9	2552	15.5	1.12	1.57	10378	1.24	0.41	0.18	66.9	1.60	0.59	3.74
1945-Б-3	748	0.34	2.01	58.9	16.6	34.4	23.9	440	14.1	2.40	1.02	1802	1.77	0.34	0.21	14.7	0.17	1.90	6.65
1945-1	14.8	0.48	2.12	60.3	17.1	41.8	17.7	1495	14.5	1.65	0.57	4407	1.38	0.29	0.13	54.3	0.45	1.18	9.08
1945-2	585	0.46	1.12	11.2	16.7	31.0	13.0	987	13.2	0.94	3.16	5123	0.55	0.14	0.06	14.1	4.47	0.43	10.7
1945-3-1	788	0.14	1.42	13.7	16.9	40.8	15.2	991	5.01	0.69	1.94	3890	0.98	0.14	0.06	40.9	1.83	0.69	5.04
1945-3-2	83.3	0.25	1.13	5.74	18.9	64.3	6.55	2210	7.01	0.44	1.22	10213	0.33	0.05	0.04	125	2.21	0.31	8.67
1945/4	559	0.58	3.44	28.7	17.1	17.3	22.1	489	34.1	3.21	1.67	1982	0.77	1.29	0.84	22.5	0.89	2.45	21.3
1945-6	139	0.11	0.27	3.29	17.8	39.7	4.20	1668	1.32	0.28	0.78	3687	0.26	0.01	0.03	49.4	1.32	0.24	9.67
1945-7-1	629	0.73	3.11	13.4	19.3	68.3	27.1	979	31.5	3.74	14.05	4312	1.72	0.62	0.24	11.7	16.8	2.19	5.25
1945-7-2	421	0.68	2.40	18.3	17.3	49.8	20.9	1673	25.3	2.10	5.32	6070	1.39	0.38	0.13	36.8	9.86	1.31	7.08
1945-8	483	0.59	2.58	23.8	17.9	39.6	22.1	800	14.2	1.47	5.21	3242	1.28	0.28	0.14	10.1	6.35	1.46	11.7

Таблица 3.7. Концентрации микроэлементов в железомарганцевых корках Японского моря

Продолжение таблицы 3.7.

1344/16	48.5	0.41	1.02	9.42	12.6	38.6	15.1	2233	8.72	0.71	3.22	9395	0.47	0.08	0.04	19.8	13.3	0.08	2.86
1344	19.4	0.05	0.03	5.12	11.0	33.6	10.1	1451	3.12	0.09	4.54	3778	0.15	<п.о.	0.01	2.34	5.92	0.11	6.16
1344-1	5.29	0.15	0.21	7.62	0.56	20.0	21.3	281	2.90	0.25	0.39	651	1.03	<п.о.	0.01	1.48	1.22	0.16	1.27
2408/4-1	44.9	1.13	25.7	147	10.8	23.3	41.5	221	138	25.6	0.37	223	1.47	3.27	1.70	1.96	1.17	3.81	2.15
2408/4-2	47.3	1.87	10.5	72.8	6.54	55.0	93.8	261	81.4	12.18	1.72	497	3.21	1.22	0.45	7.36	4.81	4.01	1.83
2528/4	17.8	1.16	2.45	23.4	2.02	161	38.8	396	35.5	4.29	1.20	926	2.02	0.34	0.05	3.36	2.65	2.99	5.40
7735-2a	24.0	0.48	1.33	7.28	16.9	52.8	9.76	1276	20.0	0.66	8.96	14203	0.27	<п.о.	0.01	304	9.90	0.14	3.20
7735-26-1	32.0	0.74	0.72	8.77	14.8	32.5	8.49	862	10.6	2.44	10.12	9005	0.10	<п.о.	0.01	286	16.7	0.08	4.09
7735-26-2	578	0.71	0.88	8.40	17.2	28.0	8.92	1632	17.5	0.92	6.59	24850	0.34	<п.о.	0.01	197	6.47	0.45	4.22
7749/2-3	663	0.16	1.02	7.44	12.3	21.6	18.0	401	8.67	0.92	1.59	2405	0.81	<п.о.	0.01	22.3	1.72	0.65	18.5
7751/5	27.2	3.61	8.55	17.9	14.2	167	25.7	1006	203	12.18	3.31	7770	1.41	2.91	0.02	79.7	7.85	17.4	6.73
7753/1	11.9	0.73	1.40	8.93	12.9	55.4	10.0	2693	33.6	2.66	1.79	19967	0.31	0.06	0.02	152	10.2	2.94	12.4
7753/1A	20.9	1.26	4.27	13.4	13.6	80.2	32.1	1659	54.2	4.69	3.76	16503	1.92	0.24	0.03	76.6	12.0	9.69	5.49
7753/1A-1	42.2	0.94	3.33	22.2	15.0	45.4	42.1	1090	26.3	2.04	3.51	12622	3.00	<п.о.	0.02	131	9.72	3.32	3.71
7766/3	89.0	2.63	12.9	34.8	16.9	20.1	69.3	178	176	18.10	2.96	462	3.39	6.56	1.92	12.4	11.1	13.00	1.60
7766/4	313	0.63	2.47	5.65	19.1	79.2	19.2	1893	17.4	1.47	3.55	19300	1.21	<п.о.	0.01	242	4.77	1.21	8.11
7766/4б	29.4	0.49	1.39	2.43	17.3	73.9	10.7	1940	23.0	1.49	3.34	14202	0.33	<п.о.	0.01	99.0	11.0	0.80	8.52
7778/5	24.0	<п.о.	<п.о.	1.35	9.6	32.6	26.4	1141	0.53	<п.о.	1.15	10707	0.93	<п.о.	<п.о.	37.1	6.14	<п.о.	8.14
77106/3	67.8	0.68	2.42	8.21	13.8	58.2	20.9	1341	27.8	4.29	2.56	8600	1.47	0.08	0.03	36.8	12.2	1.80	4.77
77107/2	34.8	0.93	4.50	26.3	13.4	40.5	38.8	959	59.0	8.83	3.47	15305	2.47	0.45	0.05	103	24.9	2.50	8.10
Среднее	250	0.63	2.83	19.2	16.1	49.9	21.2	1316	30.7	3.12	3.42	8429	1.06	0.53	0.17	68.0	6.94	2.00	7.54

Примечание: номера проб смотри табл. 3.5; <п.о. – ниже предела обнаружения

Проведенное изучение химического состава железомарганцевых корок Японского моря показывает их значительное разнообразие, обусловленное широкими вариациями в концентрации рудных, редких и редкоземельных элементов. Это явилось следствием многих факторов, повлиявших на формирование корок и многообразие источников вещества (полигенность корок). Результаты, представленные в диссертации, и литературные данные что преобладающими типами ЖМО Японском море показывают, В являются высокомарганцовистые разности гидротермального генезиса. В них были установлены высокие концентрации никеля (до 3065 г/т), лития (до 1008 г/т), а также золото, которые ранее не были известны.



Рис. 3.16. Составы РЗЭ нормализованные к сланцу (PAAS) в железомарганцевых корках Японского моря: а – образцы с величиной Ce/Ce* >1; б – образцы с величиной Ce/Ce* <1.

	unome	4911111 II	De 5111 1			1111/1 17	110													
	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Y	Но	Er	Tm	Yb	Lu	Σ	La/La*	Y/Ho	Ce/Ce*	Eu/Eu*
2069/2-1	8.30	27.7	1.97	8.31	1.81	0.45	2.35	0.42	2.66	18.0	0.59	1.96	0.27	1.79	0.27	77.0	1.17	30.5	1.58	1.00
2069/2-2	11.6	18.9	2.14	8.42	1.58	0.33	1.71	0.26	1.71	11.2	0.34	0.96	0.12	0.79	0.11	60.2	1.32	33.4	0.87	0.95
2069/2-3	4.78	11.5	0.95	3.94	0.72	0.15	0.76	0.11	0.71	4.66	0.13	0.41	0.05	0.40	0.06	29.4	1.37	34.7	1.25	0.96
2069/2-П7	9.87	48.3	2.57	10.4	2.21	0.58	2.30	0.42	2.44	8.80	0.45	1.23	0.19	1.28	0.17	91.3	1.00	19.4	2.21	1.20
2069/2-П6-1	22.0	48.2	4.39	19.8	4.09	1.07	5.05	0.81	5.06	35.9	1.09	3.38	0.47	3.25	0.47	155	1.61	32.9	1.13	1.09
2069/2-П6-2	11.1	18.4	1.96	8.54	1.73	0.50	2.25	0.36	2.42	21.9	0.54	1.69	0.25	1.77	0.27	73.8	1.70	40.5	0.90	1.17
2069/2-15-1	14.0	20.3	2.71	11.7	2.26	0.61	2.88	0.43	2.76	14.8	0.54	1.68	0.21	1.48	0.21	76.7	1.52	27.4	0.76	1.10
2069/2-15-2	11.9	29.9	2.95	13.0	2.93	0.71	3.11	0.51	3.01	11.8	0.60	1.66	0.23	1.57	0.21	84.2	1.24	19.9	1.16	1.11
2069-2-1	4.04	10.4	0.91	3.76	0.73	0.20	0.91	0.14	0.94	6.35	0.19	0.64	0.09	0.63	0.10	30.1	1.19	32.9	1.26	1.12
2069-2-2	8.54	18.5	1.75	6.96	1.37	0.33	1.51	0.24	1.43	11.0	0.30	0.96	0.12	0.87	0.13	54.2	1.21	37.3	1.11	1.06
1945	4.72	7.89	1.03	4.35	0.85	0.23	0.97	0.15	0.97	9.15	0.22	0.71	0.11	0.82	0.12	32.3	1.29	41.0	0.83	1.17
1945-A	12.9	17.0	2.30	9.49	1.73	0.42	2.09	0.36	2.36	17.7	0.52	1.75	0.26	1.83	0.29	71.1	1.51	34.4	0.72	1.01
1945-Б-1	10.1	16.3	1.81	7.91	1.49	0.40	2.13	0.37	2.73	22.2	0.68	2.34	0.33	2.46	0.39	71.8	1.67	32.6	0.87	1.03
1945-Б-2	10.6	17.6	2.01	8.60	1.91	0.47	2.65	0.44	3.25	25.5	0.86	2.91	0.44	3.04	0.51	80.9	1.51	29.9	0.87	0.96
1945-Б-3	11.2	32.3	2.52	10.4	2.23	0.52	2.61	0.46	3.22	20.8	0.77	2.60	0.40	2.97	0.45	93.6	1.20	27.1	1.40	0.99
1945-1	10.1	23.6	2.34	9.58	1.98	0.47	2.26	0.38	2.66	19.8	0.60	2.11	0.33	2.30	0.39	79.0	1.14	33.1	1.12	1.04
1945-2	11.8	38.0	2.35	9.42	1.91	0.50	2.24	0.43	2.66	12.7	0.59	1.95	0.30	2.15	0.34	87.4	1.27	21.5	1.66	1.12
1945-3-1	3.23	10.3	0.76	3.28	0.60	0.16	0.69	0.11	0.70	5.76	0.17	0.55	0.08	0.60	0.09	27.1	1.22	33.4	1.51	1.16
1945-3-2	6.66	18.5	1.44	6.08	1.24	0.34	1.45	0.23	1.57	11.2	0.38	1.25	0.18	1.44	0.23	52.3	1.29	29.6	1.38	1.16

Таблица 3.8 Содержание редкоземельных элементов и иттрия в железомарганцевых корках Японского моря, а также значение цериевой и европиевой аномалий и величина отношения Y/Ho

7.08

4.88

33.5

28.6

14.5

12.9

3.06

1945/4

1945-6

1945-7-1

1945-7-2

1945-8

1344/16

1344

16.9

7.05

135

114

35.4

6.40

0.96

5.70

4.17

31.1

27.9

13.6

8.09

2.96

1.44

0.95

7.68

6.83

3.21

1.86

0.59

1.00

0.83

6.52

5.88

2.86

1.46

0.56

0.30

0.20

1.50

1.40

0.76

0.43

0.14

1.19

1.05

7.08

6.00

3.49

2.20

0.88

0.19

0.17

1.14

1.02

0.59

0.34

0.13

1.24

1.17

6.61

5.84

3.95

2.39

0.97

8.31

9.36

30.9

25.4

20.9

21.8

10.3

0.28

0.27

1.29

1.13

0.86

0.61

0.26

0.92

0.92

3.80

3.33

2.80

1.90

0.90

0.13

0.14

0.53

0.48

0.40

0.27

0.13

1.04

1.03

3.48

3.11

2.94

1.72

0.92

0.16

0.17

0.51

0.44

0.44

0.27

0.16

45.9

32.4

270

231

106

62.7

22.9

1.20

1.55

3.02

2.88

1.30

2.06

2.03

30.0

35.3

24.0

22.5

24.3

35.9

39.7

1.22

0.75

1.94

1.88

1.20

0.29

0.16

1.29

0.99

1.03

1.10

1.11

1.10

0.90

Продолжение таблицы 3.8

1344-1	1.16	0.40	0.22	1.02	0.25	0.06	0.34	0.04	0.38	2.75	0.08	0.31	0.03	0.36	0.06	7.5	1.77	32.4	0.18	0.98
2408/4-1	17.0	40.7	4.54	18.5	4.51	1.28	4.54	0.81	5.00	15.9	0.92	2.69	0.36	2.54	0.33	119	0.98	17.3	1.06	1.33
2408/4-2	26.9	71.7	6.65	26.9	5.48	1.25	5.44	0.87	4.82	17.3	0.87	2.45	0.30	2.13	0.27	173	1.04	19.9	1.24	1.07
2528/4	22.0	46.9	5.10	20.5	4.31	0.89	4.77	0.74	4.39	21.0	0.90	2.51	0.33	2.16	0.31	137	1.10	23.3	1.02	0.91
7735-2a	53.6	1.78	15.0	64.5	13.9	3.34	15.8	2.46	14.1	34.6	2.46	6.76	0.91	6.12	0.86	236	1.04	14.1	0.01	1.05
7735-2б-1	49.3	7.87	10.5	44.7	9.00	1.92	11.2	1.88	12.1	32.2	2.34	6.63	0.88	5.95	0.80	197	1.31	13.8	0.08	0.89
7735-26-2	27.3	11.5	4.50	19.1	3.45	0.96	5.40	0.84	5.52	20.8	1.21	3.45	0.41	2.65	0.35	107	1.72	17.2	0.24	1.00
7749/2-3	3.64	6.53	0.76	3.22	0.68	0.16	0.83	0.13	0.81	6.61	0.18	0.65	0.07	0.58	0.09	24.9	1.34	37.2	0.90	1.00
7751/5	125	676	33.8	136	29.2	6.43	28.5	4.70	26.4	80.8	4.84	13.8	1.87	12.6	1.84	1183	0.95	16.7	2.39	1.05
7753/1	30.6	100	6.80	26.8	5.68	1.34	5.60	0.92	5.42	29.8	1.07	3.24	0.41	2.83	0.45	222	1.10	27.8	1.61	1.11
7753/1A	50.2	316	11.6	45.8	9.53	1.93	8.63	1.32	7.19	34.4	1.34	3.95	0.50	3.49	0.48	496	1.05	25.8	3.02	1.00
7753/1A-1	17.3	29.5	3.60	14.8	2.97	0.68	3.48	0.53	3.33	25.9	0.70	2.15	0.27	1.96	0.30	107	1.30	36.9	0.86	0.99
7766/3	44.4	109	11.2	43.2	8.22	1.72	7.29	1.09	5.76	21.2	0.99	2.84	0.33	2.35	0.30	260	0.91	21.5	1.12	1.05
7766/4	18.1	34.3	3.36	13.9	2.67	0.76	3.34	0.49	3.23	25.2	0.70	2.23	0.28	2.18	0.32	111	1.47	35.9	1.01	1.18
7766/4б	33.5	13.4	4.95	21.4	4.28	1.09	6.06	0.93	6.33	35.1	1.38	4.14	0.49	3.34	0.49	137	1.99	25.4	0.23	0.98
7778/5	4.62	<п.о.	0.59	2.95	0.58	0.19	1.18	0.24	1.96	15.8	0.55	1.85	0.26	1.87	0.33	33.0	3.01	28.7	0.00	0.96
77106/3	28.4	31.4	6.32	27.2	5.59	1.26	6.17	1.04	6.18	24.8	1.17	3.31	0.40	2.74	0.43	146	1.31	21.1	0.54	1.00
77107/2	44.0	54.4	7.38	29.6	6.03	1.36	7.70	1.36	9.95	39.9	2.30	7.92	1.28	9.57	1.45	224	1.51	17.4	0.69	0.92
среднее	20.2	52.3	4.51	18.6	3.84	0.90	4.28	0.70	4.28	20.4	0.87	2.64	0.36	2.53	0.37	137	1.17	28.0	1.05	1.04

Примечание: номера проб смотри в табл. 3.5, жирным шрифтом указаны максимальные и минимальные концентрации элементов лантановая $(La/La*=La_{sn}/(Pr_{sn}*(Pr_{sn}/Nd_{sn})^2)$ (Li et al., 2019), цериевая Ce/Ce* = Ce_{sn}/(La_{sn}*0.5+Pr_{sn}*0.5) и европиевая Eu/Eu*(Eu/Eu*=Eu_{sn}/(Sm_{sn}*0.5+Gd_{sn}*0.5) аномалии, где "sn" – это значения, нормированные относительно постархейского австралийского сланца (PAAS), по (McLennan, 1999)



Рис. 3.17. Классификационные диаграммы отношения величин цериевой аномалии к содержанию Nd (a) и к величине отношения нормализованных к сланцу (PAAS) содержаний Y и Ho в железомарганцевых корках Японского моря.

3.2. Железомарганцевые корки Охотского моря

В Охотском море большая часть образцов железомарганцевых корок драгирована со склонов подводных вулканов вблизи Курильской островной дуги (рис. 3.18.). Меньшая их часть была поднята с вулканических построек восточного борта Курильской котловины и центральной части Охотского моря (банка Кашеварова, трог Кашеварова, возвышенность Академии наук, возвышенность Института Океанологии, хребет Зонне и др.) (Орлов, 1982; Штеренберг и др., 1984; Гавриленко, Храмов, 1986; Штеренберг и др., 1987; Успенская и др., 1989; Бондаренко и др., 1994; Гавриленко, 1997; Деркачев и др., 2002; Рашидов, Бондаренко, 2003; Аникеева и др., 2005; Астахова, Саттарова, 2005; Glasby et al., 2006; Дубинин и др., 2012; Иванова и др., 2008; Михайлик и др., 2021).



Рис. 3.18. Распространение железомарганцевых образований в Охотском море. В11-109 – вулкан 3.19; В15-25 – вулк. Лисянского; В15-30 – вул. Пегас; В15-87 – вулк. Вывилова; В17-11 – вулк. Обручева; В17-15 – вулкан 7.3; В17-41 – вулкан 8.1; В17-43 – вулкан 7.14; В17-44, В 17-46 – вулкан 6.13; В24-26 – вулк. Миронова; В24-33 – вулк. Макарова; В24-34; - вулкан 1.3; В25-36 – вулкан 3.19; В25-46 – вулкан 2.8; В40-10 – Ю-З склон о. Браутона; В40-14 – остров-вулкан Средний; В40-21 – вулк. Эдельштейна; 28, 34, 36 – хр. Витязя (сотавлено по данным: Гавриленко, 1997; Михайлик и др., 2009; Батурин и др., 2012; Астахова и др., 2008; 2013; Glasbe et al., 2006)

3.2.1. Морфология и внутреннее строение железомарганцевых корок Охотского моря

Курильская островная дуга. Все образцы Fe-Mn корок подводных вулканов Курильской островной дуги характеризуются сглажено-угловатыми краями, что указывает на их перемещенное состояние по склону, возможно, вследствие сейсмических процессов.

В Охотском море железомарганцевые корки близкие по морфологии к япономорским встречаются только в пределах тыловой части Курильской островной дуги (КОД). Однако здесь они более пестро окрашены в различные оттенки черного и коричневого цветов: темнокоричневые, бурые, рыжие. Встречаются также корки серые и бледно-зеленовато-желтые (фисташковой окраски) (рис. 3.19).



Рис. 3.19. Железомарганцевые корки Курильской островной дуги: а – вулкан Обручева, б - вулкан 3.19, в – вулкан Миронова, г - вулкан Макарова, д - вулкан 7.14.

Субстратом корок являлись преимущественно кислые и средние вулканические и вулканокластические породы, локально «отбеленные» кислыми термальными водами. Например, черная, с тонкими рыжими прослоями железомарганцевая корка B17-11 с подводного вулкана Обручева, толщиной 25 мм, была поднята с субстратом, представленным плоским обломком «отбеленной» вулканокластической алевро-псаммитовой породы (рис. 3.19а), пропитанной железомарганцевыми оксигидроксидами (Михайлик и др., 2021). В обломочной части этой породы преобладают плагиоклазы (андезин), занимающие 20-25% от общей площади шлифов, а также обломки пузыристого вулканического стекла. Кроме того, присутствуют призматические кристаллы пироксена, единичные зерна роговой обманки, а также остатки скелетов радиолярий и обломки спикул губок. Этот морфотип корки Курильской островной дуги ранее был описан Т.Ю. Успенской с соавторами (1989).

Многие железомарганцевые корки в зоне КОД подняты без субстрата. Например, корка с номером B25-36/15 (подводный вулкан 3.19) представлена переслаиванием черных марганцовистых и рыжих железистых слоев со светло-серым налетом на поверхности (рис. 3.19б). Образец Fe-Mn корки B24-26 (подводный вулкан Миронова) толщиной до 82 мм имеет вид брекчии, сложенной мелкими обломками различной окраски (рис. 3.19в). Близкое строение отмечено для образца Fe-Mn корки B24-33 (подводный вулкан Макарова), толщина которой составляет 68 мм (рис. 3.19г).

Корка В17-43 с подводного вулкана 7.14 (рис. 3.19д) резко отличается от других образцов железомарганцевых корок КОД. Поверхность корки почковидная, текстура крупнослоистая, обусловленная чередованием темно-серых марганцовистых и невыдержанных по толщине красновато-коричневых железистых слоев. Этот образец обладает общим морфологическим и текстурным сходством с гидрогенными корками, изученными в центральной части Охотского моря (Астахова, Саттарова, 2005; Михайлик и др., 2009).

Центральная часть Охотского моря. Самые толстые железомарганцевые корки, известные в Охотском море, формировались на тектонических (не вулканических) поднятиях в троге Кашеварова. Их толщина составляет до 150 мм (Михайлик и др., 2009). Железомарганцевые корки здесь имеют в основном ячеистую или волнистую, бугорчатую поверхность и светло-коричневую окраску (рис. 3.20).

Наряду с глыбами корок отмечаются более темные коричневые корки толщиной от 3 до 8 см. (рис. 3.21). На поперечных сколах образцов видно, что накопление железомарганцевого вещества корок происходит неравномерно, наблюдаются линзы и прослои осадочного материала. Поверхность корок кавернозная, участками изрезана продолговатыми субпараллельными бороздками глубиной до 0.5 см. (рис. 3.22). Текстура обеих разностей тонкослоистая, обусловленная примесью глинистого вещества. На поверхности корок отмечены трубочки полихет (рис. 3.23) и спикулы губок (рис.3.24).



Рис. 3.20. Кавернозная поверхность железомарганцевой корки с подводной возвышенности в троге Кашеварова (образец So178-80-1).



Рис. 3.21. Боковой скол железомарганцевой корки с подводной возвышенности в троге Кашеварова (образец So178-80-1/3).



Рис. 3.22. Субпараллельные бороздки на поверхности железомарганцевой корки с подводной возвышенности в троге Кашеварова (образец So178-80-2a).



Рис. 3.23. Трубочки полихет на поверхности железомарганцевой корки с подводной возвышенности в троге Кашеварова (образец So178-80-2-4).



Рис. 3.24. Спикулы губок на поверхности железомарганцевой корки с подводной возвышенности в троге Кашеварова (образец So178-80-2-8).

Микроскопическое изучение железомарганцевых корок центральной части Охотского моря показало, что их структура слоистая, участками слабоволнистая. Слои представлены железомарганцевым агрегатом с отражательной способностью 10-12%. Толщина слоев варьирует в пределах 0.05 - 0.17 мм, в среднем 0.1 мм. В некоторых образцах наблюдается органогенная структура, обусловленная наличием многочисленных створок и фрагментов диатомей. Отмечены обломки нерудных минералов разной степени окатанности, а также редкие очень мелкие (< 1 мкм) вкрапленники сульфидов, в основном, пирита или марказита.

Электронно-микроскопическое исследование железомарганцевых корок центральной части Охотского моря позволило выделить микроструктуры, которые в корках Японского моря не наблюдались: глобулярные (рис. 3.25), сетчатые (рис. 3.26) и органогенные (рис. 3.27).



Рис. 3.25. Глобулярная структура Fe-Mn корок трога Кашеварова



Рис. 3.26. Сетчатая структура Fe-Mn корок Охотского моря



Рис. 3.27. Фрагменты органических остатков в Fe-Mn корках трога Кашеварова

Органогенная структура проявлена в образцах содержащих обильные остатки бентосных и планктонных организмов (спикул губок, радиолярий, диатомей). Среди остатков диатомей присутствуют океанические виды, в частности, Coscinodiscus marginatus, которые (по заключению И.Б. Цой, ТОИ ДВО РАН) распространены в неритических комплексах Охотского моря и характерны для холодных вод (Рис. 3.27). Этот вид широко распространен в кремнистых отложениях Охотского моря, возрастом от миоцена по настоящее время (Диатомовые.., 2002).



Рис. 3.28. Диатомовая водоросль (Coscinodiscus marginatus) в Fe-Mn корках трога Кашеварова

Курильская глубоководная котловина. В Курильской котловине железомарганцевые корки были подняты в интервале глубин (2346-2201 м) со склонов подводных вулканов хребта Зонне (Dullo et al., 2004; Иванова и др., 2019). Здесь распространены двух-трехслойные светло-коричневые или бурые с поверхности корки, толщиной до 4 см (рис. 3.29). Нижние слои корок более темные, что свидетельствует о меньшем количестве в них аллотигенной примеси. Субстратом корок являются светло-серые вулканокластические породы с рыжевато-коричневым налетом и вкрапленниками темноцветных минералов.

Текстура железомарганцевых корок тонкослоистая, линзовидная, обусловленная присутствием слойков, линз и включений тонкообломочного и глинистого материала. Микроструктура глобулярная, а ультраструктура – тонкосетчатая или волокнистая. В некоторых образцах наблюдается органогенная структура, обусловленная наличием створок диатомей. Присутствует аллотигенная обломочная примесь нерудных минералов разной степени окатанности. Внутреннее строение железомарганцевых корок хребта Зонне сходно со строением океанических гидрогенных железомарганцевых корок (Кобальтбогатые..., 2002).

По внешней морфологии и текстурно-структурным характеристикам железомарганцевые корки подводных вулканов глубоководной Курильской котловины и центральной части Охотского моря существенно отличаются от корок подводных вулканов КОД. На вулканах этой островной дуги распространены железомарганцевые образования, имеющие более близкое сходство с корками на вулканах центральной части Японского моря. Однако есть и корки, морфологически сходные с корками центральной части Охотского моря, что отмечалось и другими авторами (Аникеева и др., 2008; Батурин и др., 2012; Glasby et al., 2006).



Рис. 3.29. Образцы железомарганцевых корок хребта Зонне, Курильская котловина Охотское море.

3.2.2. Минеральный состав корок.

В целом в акватории Охотского моря и пределах подводных вулканов КОД встречены железомарганцевые корки, для которых характерны различные минеральные ассоциации (рис. 3.30). Стоит отметить, что по сравнению с Японским морем наиболее распространенным минералом для центральной части моря является вернадит. Проведенные исследования Н.В. Астаховой с соавторами (2008) акцессорной минерализации показали, что цветные и благородные металлы в железомарганцевых корках Охотского моря являются механической примесью. Источниками благородных металлов, по их мнению, являются, гидротермальные плюмы. Цветные металлы могут попадать в железомарганцевые корки двумя путями: из гидротермальных плюмов и из подстилающего субстрата, который захватывался во время роста значительных количеств корки. Содержание самородных металлов, сульфидов И интерметаллических соединений меди, никеля, олова, свинца, цинка в рудных корках банки





Рис. 3.30. Дифрактограммы образцов: а – котловина Дерюгина (10Å марганцевые минералы, кварц); б – Вулкан 7.14 (10Å тодорокит, плагиоклаз); в – Вулкан 5.5 (смесь вернадита и 10Å манганита, плагиоклаз); г – хребет Зонне (вернадит); д – вулк. Обручева (тодорокит в смеси с плагиоклазом).

Ранее было отмечено (Успенская и др., 1989; Батурин и др., 2012; Glasbe et al., 2006), что наиболее распространенным марганцевым минералом с 10Å рефлексом в ЖМО Курильской островной дуги является асболан (в большей степени отражающий диагенетическую поставку вещества), а преобладающим минералом является железистый вернадит. Минеральная смесь характерна и для ЖМО центральной части Охотского моря, где на фоне вернадитового состава образцы содержат 10Å марагнцевую фазу (Михайлик и др., 2009). Его присутствие объясняется локально происходящими диагенетическими процессами (Чухров и др., 1989). В условиях высокой биопродуктивности поверхностных вод имеющаяся в корках органика может локально восстанавливать марганец вернадитов до двухвалентного состояния, после чего будут происходить характерные диагенетические изменения с образованием 10Å манганатов. Корки хр. Зонне представлены вернадитом с незначительной примесью аллотигенного материала (Иванова и др., 2019)

3.4.2. Химический состав железомарганцевых корок Охотского моря.

Содержание породообразующих макроэлементов, рудных и микроэлементов, а также РЗЭ в железомарганцевых корках Охотского моря и Курильской островной дуги, опубликованные в работах (Михайлик и др., 2009; Иванова и др., 2019; Михайлик и др., 2023), даются в сравнении с их средними содержаниями в железомарганцевых корках Японского моря, и корках подводных поднятий Тихого океана (табл. 3.9, 3.10, 3.11 и 3.12).

Макроэлементы. Концентрации макроэлементов в железомарганцевых корках центральной части Охотского моря и корках КОД приведены в табл. 3.9. Для сравнения также приводятся средние содержания этих элементов в гидротермальных корках Японского моря и в гидрогенных корках пелагических открытых областей Тихого океана.

В центральной части Охотского моря содержание марганца и железа в корках изменяются от 14.9 до 30.2% и от 8.58 до 16.4%, соответственно, со средними значениями Mn - 24.0% и Fe - 12.4%. Величина отношения Mn/Fe в среднем составляет 1.94 с пограничными значениями 0.91-3.06 (табл. 3.9). В этот интервал укладываются значения ранее изученных районов центральной акватории моря (Астахова, Саттарова, 2005, Астахова, 2009). Однако в пределах подводной возвышенности Академии наук известны и низкомарганцовистые, более высокожелезистые корки, с очень низким отношением Mn/Fe – 0.18 (Астахова, 2009). Средняя величина Mn/Fe (1.94, табл. 3.9) корок центральной части моря близка значению этого отношения для гидрогенных железомарганцевых корок Тихого океана (Кобальтбогатые.., 2002), а значение титанового модуля ((Fe+Mn)/Ti)) менее 75, указывающее на гидрогенный источник (Гайоты Западной..., 1995), установлено лишь в двух образцах (табл. 3.9). В остальных прослеживается признак влияния гидротермального вещества.

Таблица 3.9. Содержание макроэлементов и отношение Mn/Fe в железомарганцевых корках центральной части Охотского моря и Курильской островной дуги в сравнении со средними значениями корок Японского моря и гидрогенных корок Открытой части Тихого океана

	Si	Ti	Al	Fe	Mn	Mg	Ca	Na	K	Р	Mn/Fe	(Fe+Mn)/Ti
		1	1	Цент	ральная ч	насть Ох	отского	моря	1	1	I	
M 1	8.41	0.37	2.34	14.5	22.1	1.51	2.55	2.15	0.73	0.48	1.53	98.9
M 2	4.16	0.33	1.07	12.6	28.9	1.58	2.69	2.17	0.65	0.45	2.30	126
M 3	7.06	0.35	2.5	9.01	26.9	1.98	2.32	1.91	0.80	0.42	2.99	103
M 4	13.9	0.26	2.57	16.4	14.9	1.04	2.02	2.20	0.73	0.48	0.91	120
M 5	17.5	0.29	4.14	8.58	15.8	1.40	1.83	2.01	1.14	0.25	1.84	84
M 6	21.9	0.23	1.66	11.4	24.3	1.78	2.50	2.93	0.65	0.37	2.13	155
M 7	3.82	0.26	1.26	11.7	28.3	1.82	2.62	2.33	0.68	0.39	2.43	154
M 8	2.19	0.25	0.62	9.88	30.2	1.88	2.66	3.20	0.73	0.33	3.06	160
M 9	4.85	0.32	1.7	9.99	26.0	1.94	2.38	3.29	0.76	0.41	2.60	112
M 10	7.31	0.94	3.27	15.3	22.8	1.79	2.20	1.97	0.85	0.44	1.49	40.6
SO178-5-4/1	4.05	0.63	0.99	13.6	29.6	1.52	2.24	2.68	0.68	0.37	2.18	68.6
SO178-5-4/2	11.9	0.31	2.11	16.1	17.9	0.98	1.83	2.15	0.94	0.42	1.11	110
среднее	8.92	0.38	2.02	12.4	24.0	1.60	2.32	2.42	0.78	0.40	1.94	96.2
			Курил	ьская остр	ровная ду	/га (Мих	айлик и	др 2021	; 2023)			
B17-11	6.22	0.01	0.03	15.5	28.1	1.68	2.09	2.81	0.76	0.65	1.81	4360
B17-43/1	14.46	0.36	3.08	18.2	11.6	0.98	1.53	2.19	0.86	0.39	0.64	83
B17-43/2	18.6	0.09	2.53	14.1	13.7	1.52	0.97	1.63	1.63	0.11	0.97	309
B24-26	18.0	0.08	1.62	14.4	13.1	2.51	1.13	1.68	2.88	0.03	0.91	344
B24-33	6.57	0.09	1.94	3.72	38.3	2.03	2.14	2.30	1.05	0.09	10.3	467
B25-36/15	4.41	0.11	1.76	2.49	41.1	1.98	2.45	2.84	0.89	0.08	16.5	396
среднее	11.4	0.12	1.83	11.4	24.3	1.78	1.72	2.24	1.34	0.23	5.19	290
		Гидј	ротермал	ьные кор	ки Япон	ского мо	ря (см. т	абл 3.5)				
среднее 5.15 0.07 1.17 4.75 42.3 1.30 1.09 1.91 1.16 0.06 8.89												687
		Гидроге	енные ко	рки открь	лтой част	и океана	а (Батурі	ин. 1993.	Hein et a	al., 2013)		
среднее	4.11	0.97	1.12	15.1	19.0	1.16	3.79	1.43	0.9	1.22	1.26	35.2

Примечание: Образцы М1-М10 – трог Кашеварова (Михайлик, 2009; Михайлик и др., 2009); SO178-5-4/1, SO178-5-4/2 – хребет Зонне (Иванова и др., 2019).

В железомарганцевых корках **Курильской островной дуги** в двух образцах содержания марганца корок весьма высоки и достигают 40%, а отношение Mn/Fe близко к его значениям в гидротермальных корках Японского моря (табл. 3.9). Такие высокие концентрации Mn в корках КОД отмечались и другими исследователями (Батурин и др., 2012; Glasby et al., 2006). Но в остальных образцах, содержания и отношение содержаний этих элементов не выходят за пределы, известные для корок центральной части Охотского моря. Железо-марганцево-

титновый модуль изменяется в более широких пределах от 83 до 4358, что при среднем его значении, равном 290, указывает на участие в составе корок гидротермальных марганца и железа (табл. 3.9).

В корках центральной части Охотского моря наличие высоких концентраций кремния (до 21.9%) обусловлено наличием биокремнезема (Михайлик, 2009; Михайлик и др., 2009; Иванова и др., 2019). Для железомарганцевых корок КОД также характерны повышенные содержания кремния, который содержится в опаловых створках диатомей, раковинах радиолярий и спикулах губок, а также в кислом пепловом материале, в алюмосиликатной (преимущественно глинистой) примеси и в микроколлоидных выделениях, связанных с поствулканической эксгалятивногидротермальной деятельностью. Подобные коллоидные микровыделения (содержащие до 24.8% Si) (Hein et al., 2008) встречаются в марганцевых корках вулканов Марианской и Идзу-Бонинской островных дуг, а также в гидротермальных корках котловины Манус, где содержание кремния составляет до 31.4% (Yang et al., 2015).

Содержание алюминия в железомарганцевых корках обычно не превышает 3.08% (табл. 3.9). Содержание титана в корках Охотского моря более высокое, по сравнению с корками КОД и Японского моря, и может достигать 0.94% (табл. 3.9). Высокие содержания Ті характерны и для гидрогенных корок гайотов Тихого океана (табл. 3.9), в то время как для гидротермальных образований накопление титана не характерно (Михайлик и др. 2014а; Khanchuk et al., 2019). В гидрогенных корках подводных гор тропической части северной Пацифики содержание титана в среднем составляет 1.27%, и снижается по мере приближения к континенту (до 0.96%, в железомарганцевых корках Маршалловых островов) (Bau et al., 1996).

Повышенные содержания кальция в железомарганцевых корках Охотского моря объясняются присутствим примеси акцессорных плагиоклазов, диагностированных методом рентгеновской дифрактометрии (Иванова и др., 2019) и кальцита. Повышенные концентрации фосфора в корках Охотского моря являются отражением высокой биопродуктивности поверхностных вод (Sorokin, Sorokin, 1999).

Рудные элементы. Железомарганцевые корки центральной части Охотского моря содержат больше рудных элементов, чем корки КОД, за исключением цинка (табл. 3.10). В центральной части Охотского моря железомарганцевые корки содержат, в среднем около 0.5% никеля (табл. 3.10), что значительно выше ранее опубликованных значений концентрации Ni в ЖМО этого района (не выше 0.2%, по: Астахова, 2009).

Среднее содержание Ni в корках центральноохотского региона несколько выше, чем в гидрогенных корках гайотов Тихого океана (4100 г/т, табл. 3.10) и ниже, чем в полиметаллических конкрециях абиссали Тихого океана (6500 г/т, Андреев, 1994). В поверхностных водах океана концентрация Ni низкая, но с увеличением глубины происходит

обогащение вод никелем. Никель в океане относится к группе «биогенных» элементов (Bruland, 1980), который, наряду с рядом других элементов экстрагируется из воды планктоном в эвфотической зоне океана. Замечено, что содержание никеля в морской воде коррелируется с такими нутриентами, как фосфор и кремний(Sclater et al., 1976, Twining et al., 2012). А так как воды северных широт характеризуются высокой продукцией кремнистого (преимущественно диатомового) планктона и высокими темпами биокремнистой седиментации, то накопление Ni в вернадитовых корках высоких широт можно связать с биопродуктивностью вод в рассматриваемом регионе.

Таблица 3.10. Содержание рудных элементов в железомарганцевых корках центральной части Охотского моря и Курильской островной дуги в сравнении со средними значениями корок Японского моря и гидрогенных корок Открытой части Тихого океана

Элемент	V	Со	Ni	Cu	Zn	Мо	Pb							
		Цент	ральная част	ь Охотского м	моря									
M 1	362	500	3692	235	178	322	305							
M 2	393	462	4002	388	255	480	334							
M 3	404	509	5302	450	382	518	299							
M 4	334	396	1283	163	140	166	448							
M 5	205	169	3950	442	282	184	207							
M 6	404	316	6085	377	232	515	234							
M 7	408	318	5383	355	214	549	231							
M 8	499	401	6670	445	309	721	409							
M 9	331	386	6272	351	274	399	133							
M 10	355	408	6753	378	302	421	141							
SO178-5-4/1	528	1801	9120	616	831	579	445							
SO178-5-4/2	527	684	3272	416	566	462	618							
среднее	396	529	5149	385	330	443	317							
	зуб 529 5149 385 330 443 317 Курильская островная дуга (Михайлик и др.: 2021; 2023)													
B17-11	19.3	20.8	27.7	3.36	15.7	57.7	1.24							
B17-43/1	470	697	2380	305	444	293	618							
B17-43/2	275	534	1221	340	583	189	74.4							
B24-26	67	20.2	238	33.5	238	74.1	5.56							
B24-33	100	52.3	181	35.5	150	362	5.39							
B25-36/15	354	113	795	110	1072	694	17.9							
среднее	214	240	807	138	417	278	120							
		Гидротермальн	ње корки Яп	онского моря	н (см. табл 3.5	5)								
среднее	396	301	606	149	235	296	25.9							
	Гидрогенн	ње корки откри	ытой части ов	кеана (Батури	н. 1993; Hein	et al., 2013)								
среднее	700	5400	4100	1100	600	400	1300							
	1 7	z 2 0												

Примечание: шифр проб, см. табл. 3.9.

В корках КОД, драгированных с подводных вулканов западного склона островов Уруп и Итуруп, максимальное содержание никеля, установленное Дж. Глэсби с соавторами. (2006) составляет 2700 г/т. В тех же местах Г.Н. Батуриным и соавторами (2012) были установлены близкие концентрации этого металла ≈ 2300-2400 г/т. Отметим, что эти образцы корок КОД содержат в своем составе 10Å-марганцевые минералы (Михайлик и др., 2021). Максимальное же количество никеля отмечено в вернадитовых корках на подводном хребте Зонне - 9120 г/т (Иванова и др., 2019).

Количество кобальта в корках центральной части Охотского моря находится в пределах 169-1801 г/т (табл. 3.10), что ниже, чем ЖМК зоны Кларион-Клипертон и гораздо ниже, чем в корках приэкваториальной части Тихого океана. В корках КОД его содержания ниже и максимум 697 г/т соответствует корке B17-43/1.

Концентрации меди в железомарагнцевых корках Охотского моря не высоки. В среднем, они составляют 385 и 138 г/т для корок центрального района моря и КОД, соответственно (табл. 3.10). Эти значения значительно ниже содержаний меди в корках открытой части океана. Малые содержания кобальта и меди типичны для гидротермальных корок. Однако повышенные концентрации меди отмечаются и в корках задуговых бассейнов, где ее накопление связываются с гидротермальным источником и диагенезом, на что указывают 10Å-марганцевые минералы, присутствующие в корках и являющиеся концентраторами меди. Считается, что гидротермы были источником меди и других металлов железомарганцевых корок Северо-Фиджийской котловины, в которых содержание меди достигает 15329 г/т (Pelleter et al., 2017).

На классификационной диаграмме Боннати (Bonnati et al., 1972) центральноохотские образцы в большинстве находятся в поле гидрогенных образований, а корки КОД в поле гидротермальных ЖМО (рис.3.31). Однако, как видно из рисунка, в каждом из этих двух районов присутствуют железомарганцевые корки, которые могут располагаться и в соседних полях, или на их границе. Отметим, что в «гидротермальное поле» могут попадать ЖМО эпиконтинентальных морей и пресноводных озер (Михайлик и др., 2009), в которых гидротермальная деятельность отсутствовала. Следовательно, генетические диаграммы, основанные на соотношениях Fe, Mn и рудных элементах (Co, Ni, Cu, Zn) (Bonnati et al., 1972) интерпретации генезиса ЖМО, мало пригодны для формирующихся в условиях приконтинетального литогенеза. Ранее отмечалось, что обедненность редкими металлами (Со, Ni, Cu) озерных и окраинно-морских ЖМО, по сравннию с ЖМО пелагических областей океана, связана с их высокими скоростями роста (Базилевская, 2009).



Рис. 3.31. Положение фигуративных точек результатов химического анализа на тройной диаграмме Fe-Mn-(Co+Ni+Cu)x10 (Bonatti et al., 1972). а – корки центральной части Охотского моря, б – корки Курильской островной дуги, красный маркер – гидротермальные корки Японского моря, синий маркер – гидрогенные корки открытой части Тихого океана (Батурин. 1993; Кобальтбогатые..., 2002; Hein et al., 2013).

Гидрогенные корки обычно содержат незначительные количества цинка. Для гайотов экваториальной области Тихого океана содержание цинка в среднем составляет около 600 г/т (табл. 3.10). Максимальное накопление этого элемента установлено в диагенетических Fe-Mn конкрециях поля Кларион-Клиппертон, в которых его содержание, в среднем, составляет 1366 г/т (Hein et al., 2013). В корках Охотского моря максимальное содержание Zn наблюдатся в железомарганцевой корке B25-36/15 с подводного вулкана 3.19 Курильской островной дуги, в котором оно составляет 1072 г/т. Также довольно большое количество цинка (583 г/т) для корок КОД определено в образце подводного вулкана 7.14 (образец В17-43/2, табл. 3.10). Повышение количества цинка в корке подводного вулкана 3.19, которая имеет черты гидротермального образования, может быть следствием присутствия в пределах вулкана залежей ГПС. Геологическая обстановка в этом районе близка к обстановке рудного поля Caнрайз (Sunrise) в Идзу-Бонинской островной дуге (Андреев, 2014), где руды содержат в среднем 21.9% цинка (Lizasa et al., 1999). Цинк является одним из главных металлов полиметаллических сульфидных руд в океане (Fuchs et al., 2019), что позволяет рассматривать и корки КОД как индикатор наличия ГПС и возможную близость этих руд к ГПС рудного поля Санрайз с высоким содержанием благородных металлов.

Отдельные образцы корок из центральной части Охотского моря и КОД могут быть также обогащены молибденом (табл. 3.10). Его высокие концентрации наблюдаются как в вернадитовых (образец М 8, трог Кашеварова), так и в тодорокит-бёрнесситовых корках (образец В25-36/15, вулкана 3.19). Содержание Мо в гидрогенных океанических корках, по

разным данным, не превышает 400-463 г/т (Батурин. 1993; Кобальтбогатые..., 2002; Hein et al., 2013). Находки высоких содержаний этого элемента в ЖМО известны в геодинамически активных регионах, что предполагает гидротермальную природу содержащих молибден корок (Moorby et al., 1984).

Повышенные концентрации ванадия, установленные в корке КОД с высоким содержанием цинка (обр. B25-36/15), также могут быть следствием его гидротермальной природы. Как отмечалось ранее (Михайлик и др., 2014а), повышенные концентрации V в гидротермальных корках Японского моря являются следствием его выщелачивания из базальтоидов. Высокие содержания V (до 1247 г/т) в гидрогенных вернадитовых корках Арктики связываются с обилием в них гидроксидов железа (Hein et al., 2017). Однако в нашем случае, связь накопления ванадия с железом в коркак вернадитового состава не установлена.

Все корки КОД содержат свинца на 1-2 порядка меньше, чем океанические гидрогенные корки, имеющие вернадитовый состав (табл. 3.10). Исключение составляет образец В17-43/1, также сложенный вернадитом. Высокие содержания свинца в марганцевых корках окраинных морей могут быть косвенным свидетельством их гидрогенной природы, а увеличение содержания свинца указывать на возрастании доли гидрогенной компоненты в составе полигенных железомарганцевых корок. Однако этот вывод нуждается в дополнительном подтверждении.

Микроэлементы. Литий является элементом, который показывает повышенные концентрации, как в гидротермальных (могут быть более 1000 г/т), так и диагенетических (200-300 г/т) образованиях (Батурин, 1993; Hein, Koschinsky, 2014). Средние концентрации лития в корках КОД составляют 222 г/т, что близко его средней величине в гидротермальных корках Японского моря (табл. 3.11). Образцы подводного вулкана 7.14 (В17-43/1 и /2) отличающиеся от остальных корок КОД накоплением рудных элементов содержат минимум лития среди островодужных образований. Это свидетельствует о гидрогенном накоплении этого элемента, что отличается от остальных образцов КОД, где ведущую роль в их формировании играли гидротермальные растворы. Сходный гидрогенный механизм накопления лития предполагается и для корок хребта Зонне (обр. SO178-5-4/1 и/2) (табл. 3.11). Десятикратное увеличение лития в корках трога Кашеварова связывается с присутствием диагенетических марганцевых минералов в общей массе образцов (Михайлик и др., 2009).

Средние содержания бария и стронция в изучаемом регионе ниже, чем в гидротермальных корках Японского моря и гидрогенных корках океана (табл. 3.11). Причем образцы КОД имеют более высокие концентрации бария по сравнению с центральной частью моря, что является следствием гидротермальной поставки вещества.

	Li	Be	Sc	Cr	As	Rb	Sr	Cd	Ва	Cs	Tl	Th	U
Центральная ч	асть Охотсн	кого моря											
M 1	30.1	2.07	6.81	28.7	87.8	8.56	759	2.85	674	0.53	94.0	25.9	4.99
M 2	52.6	1.38	4.48	5.05	89.3	5.70	766	4.56	819	0.31	130	14.1	4.54
M 3	75.3	1.27	5.22	17.2	69.5	7.49	605	4.92	1097	0.41	157	7.78	3.62
M 4	34.5	2.96	8.01	11.7	83.0	11.3	606	1.87	710	0.62	64.5	25.6	4.95
M 5	54.3	1.44	6.08	21.0	38.0	21.0	346	3.38	1018	1.10	29.9	14.0	1.93
M 6	47.7	1.81	5.64	12.9	84.0	8.07	716	4.38	725	0.54	130	20.1	4.25
M 7	31.0	1.52	4.69	13.4	82.6	6.30	711	3.97	727	0.38	123	18.3	3.93
M 8	24.9	1.40	3.92	8.25	84.6	4.00	762	5.25	1081	0.17	181	11.2	4.42
M 9	33.6	1.27	4.93	8.70	70.6	6.95	554	5.67	850	0.40	140	15.7	3.73
M 10	35.7	1.41	5.13	7.25	77.2	7.20	567	6.15	887	0.42	147	17.2	4.16
SO178-5-4/1	<п.о.	2.33	7.21	25.8	209	9.53	1305	8.60	1334	0.49	211	44.4	9.64
SO178-5-4/2	2.44	3.39	11.1	14.6	214	18.1	1205	7.19	1285	0.86	84.2	43.3	9.22
среднее	38.4	1.85	6.10	14.5	99.1	9.53	742	4.90	934	0.52	124	21.4	4.95
Курильская ос	тровная дуг	а (Михайли	ик и др 202	21; 2023)									
B17-11	126	0.04	0.18	5.98	77.3	11.1	959	0.45	1096	0.64	0.14	0.04	7.44
B17-43/1	16.0	3.34	14.2	24.0	208	24.2	911	3.54	1104	1.24	36.1	46.9	6.97
B17-43/2	39.7	1.79	7.21	27.3	62.1	46.3	404	17.6	2025	2.18	92.7	2.38	1.72
B24-26	300	0.32	4.31	9.55	6.03	97.0	215	13.2	479	4.94	19.6	1.11	0.37
B24-33	362	0.19	5.03	7.82	35.2	15.3	632	1.40	2868	0.68	0.56	0.92	1.79
B25-36/15	490	0.18	5.23	15.4	56.9	8.31	558	12.3	889	0.27	9.91	0.73	2.54
среднее	222	1.0	6.0	15.0	74.3	33.7	613	8.1	1410	1.7	26.5	8.7	3.50
Гидротермалы	ные корки Я	Іпонского м	иоря (см. та	бл 3.5)									
	250	0.63	2.83	19.2	49.9	21.2	1316	3.42	8429	1.06	6.94	2.00	7.54
Гидрогенные н	корки откры	той части с	океана (Бату	урин. 1993;	Кобальтбо	атые, 20	002; Hein et	al., 2013)					
	3.3	4.73	7	100	389	24.6	1513	3.87	1938	2.97	99.1	20	11.1

Таблица 3.11. Содержание микроэлементов в железомарганцевых корках центральной части Охотского моря и Курильской островной дуги в сравнении со средними значениями корок Японского моря и гидрогенных корок Открытой части Тихого океана

Примечание: маркировку образцов см. табл. 3.9, <п.о. – ниже предела обнаружения

Некоторые образцы корок акватории Охотского моря отличаются накоплением скандия относительно гидрогенных корок отрытого океана (табл. 3.11). Гидротермальные образования отличаются низкими концентрациями этого элемента. Интересен тот факт, что близкая средняя концентрация Sc отмечается как в корках центральной части моря, так и КОД, хотя по многим признакам они имеют разный генезис. Возможно, его количество в пробе ЖМО зависит от количества аллотигенного вещества. Наибольшая концентрация скандия в Мировом океане (до 62 г/т, среднее – 47 г/т) выявлена в корках Северного Ледовитого океана (Hein et al., 2017). Согласно имеющимся данным, высокие содержания скандия в этих образованиях связаны с обилием гидроксидов железа, а также большим объемом терригенного материала, являющегося концентратором Sc до 35%.

Высокие концентрации мышьяка в образцах корок хребта Зонне и вулкана 7.14 (табл. 3.11) отвечают гидрогенному накоплению вещества, так как гидротермальные образования отличаются более низкими концентрациями этого элемента.

Считается, что источником тория в ЖМО океана является морская вода. Гидрогенные ЖМО обычно обогащены торием по сравнению с гидротермальными, что связывается с его длительным его пребыванием в морской воде и значительно более низкими скоростями роста гидрогенных ЖМО (Дубинин, Свальнов, 2003). Средние концентрации Th в гидрогенных корках экваториальной области Тихого океана составляют около 20 г/т (Батурин. 1993; Кобальтбогатые..., 2002; Hein et al., 2013). Такие же значения (21.4 г/т) устанавливаюся и для корок центральной части Охотского моря (табл. 3.11)

Поведение урана в Fe-Mn корках Охотского моря отвечает его типичному накоплению при железомаргнцевом рудогенезе: в гидротермальных образованиях его концентрация превышает торий, а в гидрогенных – наоборот (табл. 3.11).

Редкоземельные элементы и иттрий. Содержание редкоземельных элементов в корках Охотского моря приведено в таблице 3.12.

Графики нормализованных к составу сланца (PAAS) РЗЭ приведены на рис. 3.32. Все образцы корок могут быть подразделены на несколько групп. Составы РЗЭ разделены на две группы: первая соответсвует коркам центральной части Охотского моря; вторая – коркам КОД. Эти диаграммы наглядно демонстрируют характер накопления РЗЭ железомарганцевыми корками различных районов Охотского моря. Первая группа отвечает коркам гидрогенного генезиса с характерной положительной цериевой аномалией и отрицательной иттриевой. Составы РЗЭ корок второй группы отражают как гидрогенное, так и гидротермальное происхождение. Сразу видно, что образцы с отрицательной цериевой и положительной иттриевой аномалиями характеризуются более низкой суммой РЗЭ которая не превышает 79.4

г/т (табл 3.12). Величина цериевой аномалии в корках открытой части моря имеет только положительные значения (>1) и изменяется от 1.56 до 2.47. В этот интервал попадает два образца с подводного вулкана 7.14 КОД.

Все образцы корок Охотского моря имеют положительную европиевую аномалию, средние величины которой близки гидрогенным коркам открытой части океана (табл. 3.12). Только в двух корках КОД значения европиевой аномалии чуть меньше единицы и составляют для образцов В17-11 – 0.97, а для В24-26 - 0.99. Корки трога Кашеварова характеризуются величиной европиевой аномалии, достигающей 1.15, что может интерпретироваться как влияние гидрогенных корках Арктики, где величина Eu/Eu* в корках составляет в среднем 1.13 (Hein et al., 2017). Положительная европиевая аномалия в морских осадках может быть следствием восстановления европия до Eu^{2+} при диагенезе, в анаэробных условиях создаваемого создаваемых разлагающимся органическим веществом (OB) (Sverjensky, 1984; Freslon et al., 2014). Поэтому, при интенсивной поставке OB, которым богаты воды Охотского моря, могли возникать условия благоприятные для восстановления европия.



Рис.3.32. Графики распределения нормализованных на состав сланца (PAAS) РЗЭ железомарганцевых корок центральной части Охотского моря (а) и Курильской островной дуги (б) в сравнении с гидрогенными корками экваториальной части Тихого океана (Кобальтбогатые..., 2002; Hein et al., 2013), а также гидротермальной коркой подводного вулкана Медведева, Японское море (обр. 1344/16, табл. 3.8)

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Y	Но	Er	Tm	Yb	Lu	сумма	Y/Ho	Ce/Ce*	Eu/Eu*	Y/Ho*
								Центр	альная	часть С	хотскоі	то моря								
M 1	104	371	27.8	121	29.7	7.29	33.0	4.85	27.8	74.6	5.56	15.7	2.39	15.1	2.41	843	13.4	1.59	1.08	0.48
M 2	82.8	323	22.9	99.0	24.9	6.30	27.1	4.07	24.1	63.6	4.81	13.6	2.23	13.9	2.20	715	13.2	1.70	1.13	0.47
M 3	49.1	279	13.8	63.0	16.6	4.34	18.5	2.77	16.7	50.2	3.57	10.5	1.69	10.9	1.83	544	14.1	2.47	1.15	0.50
M 4	108	380	28.8	127	30.4	7.38	33.6	4.86	28.6	73.5	5.58	15.9	2.37	14.8	2.39	865	13.2	1.56	1.08	0.47
M 5	43.1	197	12.2	53.1	12.9	3.30	13.8	2.06	11.4	30.0	2.25	6.27	1.00	6.14	0.99	397	13.3	1.98	1.15	0.47
M 6	80.6	241	22.8	100	25.2	6.30	27.7	4.12	23.9	61.2	4.77	13.3	2.14	13.6	2.15	630	12.8	1.29	1.11	0.45
M 7	11.0	243	21.6	95.2	24.1	5.92	25.4	3.97	22.6	58.9	4.42	12.8	2.00	12.6	1.98	546	13.3	2.23	1.12	0.47
M 8	73.7	290	21.8	98.7	25.9	6.58	27.5	4.30	25.2	61.5	5.02	14.6	2.31	15.0	2.44	675	12.3	1.65	1.15	0.43
М 9	62.9	228	16.5	72.4	18.2	4.56	20.5	3.26	19.8	53.8	4.05	11.5	1.87	11.7	1.96	531	13.3	1.63	1.10	0.47
M 10	66.2	243	17.7	76.4	19.1	4.92	21.5	3.40	20.2	55.9	4.19	11.9	1.89	12.1	2.04	561	13.4	1.63	1.13	0.47
SO178-5-4/1	187	817	45.3	187	45.6	10.7	47.6	7.33	41.6	137	8.17	22.3	3.31	23.2	3.37	1586	16.8	2.05	1.08	0.59
SO178-5-4/2	205	747	53.8	225	54.5	12.3	54.8	8.53	45.5	150	9.25	24.6	3.54	23.2	3.32	1620	16.2	1.64	1.06	0.57
среднее	89.5	363	25.4	109	27.2	6.66	29.2	4.46	25.6	72.5	5.14	14.4	2.23	14.4	2.26	793	14.1	1.75	1.10	0.50
			•			ŀ	Сурильс	кая ост	ровная	дуга (М	ихайлик	и др 2	021; 202	3)						
B17-11	2.47	3.49	0.45	1.93	0.39	0.10	0.55	0.07	0.55	10.0	0.16	0.53	0.08	0.59	0.12	21.6	62.9	0.76	0.97	2.23
B17-43/1	189	931	48.5	192	45.1	10.4	43.8	6.71	35.5	134	6.64	18.5	2.63	17.1	2.62	1685	20.3	2.02	1.09	0.82
B17-43/2	40.1	173	9.75	39.5	8.58	2.08	9.32	1.41	7.85	36.8	1.59	4.61	0.63	4.21	0.60	340	23.1	2.02	1.09	0.82
B24-26	7.04	11.9	1.62	6.59	1.47	0.34	1.69	0.25	1.55	8.24	0.33	0.81	0.11	0.91	0.14	43.0	24.8	0.82	0.99	0.88
B24-33	9.34	15.1	2.15	9.30	2.10	0.57	2.57	0.37	2.42	15.4	0.51	1.43	0.22	1.52	0.20	63.3	30.6	0.78	1.13	1.08
B25-36/15	11.1	17.4	2.51	11.0	2.55	0.69	3.41	0.50	3.21	21.1	0.71	2.10	0.33	2.30	0.32	79.4	29.9	0.76	1.07	1.06
среднее	43.2	192	10.8	43.4	10.0	2.37	10.2	1.55	8.52	37.7	1.66	4.67	0.67	4.44	0.67	372	22.8	1.50	1.08	0.99
			•	Гидрот	ермалы	ая корн	са подво	одного в	улкана	Медвед	ева, Яп	онского	моря (С	Обр. 134	4/16 см.	табл 3.5)		•	•	
	12.9	6.40	1.86	8.09	1.46	0.43	2.20	0.34	2.39	21.8	0.61	1.90	0.27	1.72	0.27	62.7	35.9	0.29	1.10	1.27
			•	l	Гидроге	нные ко	орки отп	крытой	части о	кеана (I	Кобальт(богатые.	, 2002	; Hein et	al., 2013	3)		•	•	
	338	1311	61	255	51.3	12.4	55.8	8.73	59.2	222	10.9	30.9	4.54	28.5	4.30	2454	20.4	2.09	1.08	0.72

Таблица 3.12. Концентрации редкоземельных элементов и иттрия, а также величины иттриевой, цериевой и европиевой аномалий в железомарганцевых корках Охотского моря и КОД

Примечание. Нумерацию образцов см табл 3.9.

Для гидрогенных морских ЖМО величина иттриевой аномалии, выраженная отношением Y_{sn}/Ho_{sn}, по данным М. Бау с соавторами (Bau et al., 2014) изменяется в пределах 0.61-0.91. Все корки открытой части Охотского моря имеют более низкие значения этого отношения, которое изменяется от 0.43 до 0.59. Это может быть связано с более интенсивным фракционированием Но и У в водах Охотского моря вследствие преимущественного осаждения Но на взвешенные частицы Fe-Mn-оксигидроксидов, что вызывается меньшей устойчивостью комплексных соединений Но в морской воде в сравнении с соединениями У (Константинова и др., 2021, Bau et al., 1995). В гидротермальных марганцевых образованиях отношение $Y_{sn}/Ho_{sn} >$ 1 (Bau et al., 2014). В островодужных образованиях эта величина изменяется от 0.82 до 2.23 (табл. 3.12). В образце В24-26 У_{sn}/Ho_{sn} = 0.88 попадает в интервал, соответствующий гидрогенным образованиям, но при этом значение цериевой аномалии отрицательное (Ce/Ce* = 0.82), что указывает на гидротермальное происхождение. Пониженное значение отношения Y_{sn}/Ho_{sn} в данном случае может быть связано с присутствием гидрогенной составляющей, что подтверждается повышением значения отношения ЛРЗЭ/ТРЗЭ до 0.62. В гидрогенногидротермальном образце В17-43/2 эта величина составляет 0.73, а для гидрогенных корок северной Пацифики в среднем составляет 0.94. В островодужных корках ЛРЗЭ/ТРЗЭ изменяется от 0.25 до 0.49 (Михайлик и др., 2023). На классификационных диаграммах (рис. 3.33, Bau et al., 2014) образцы центральной части Охотского моря расположены в поле гидрогенных образований, а в КОД соответствуют как гидрогермальным, так и гидрогенным образованиям.



Рис. 3.33 Классификационные диаграммы отношения величин цериевой аномалии к содержанию Nd (a) и к величине отношения нормализованных по сланцу (PAAS) концентраций Y и Ho в железомарганцевых корках центральной части Охотского моря и КОД в сравнении с гидрогенными корками экваториальной Пацифики и гидротермальной корки подводного вулкана Медведева Японское море (обр 1344/16). Черные кружки – корки центральной части моря, красные квадраты – корки КОД, синий круг – гидрогенные корки Тихого океана, красный круг – обр. 1344/16

3.3. Железомарганцевые корки Берингова моря

Данные о строении железомарганцевых корок Берингова моря единичные, вследствие слабой изученности данного региона в этом вопросе. Результаты, изложенные в работе Г.Н. Батурина с соавторами (2010) показывают, что железомарганцевые корки массива Вулканологов, зоны разлома Альфа и подводного хребта Ширшова (рис. 3.34) представлены рыхлыми и уплотненными бугорчатыми корками неравномерной толщины (до 2–3 см) на поверхности коренных вулканических и вулканогенно-осадочных пород, а также пленками на базальтах и ожелезненных пемзах.



Рис. 3.34. Положение станций драгирования с железомарганцевыми корками в Беринговом море. Составлена по данными (Батурин и др., 2010; Михайлик и др., 2022; 2023).

Изученный автором образец железомарганцевой корки с подводного купола, расположеннего в 47 км к ССЗ от острова Чагулан (Алеутская островная дуга, АОД), далее «Подводный купол», представлен массивной коркой, толщиной около 40 мм, на боковых поверхностях которой видны как охристые, так и зеленые выделения (рис. 3.35а). По внешнему виду этот образец наиболее близок массивным железомарганцевым образованиям КОД. Образец с массива Вулканологов (DR124-20) имеет иное строение (рис. 3.35б). Это корковое

образование поднято без субстрата толщиной 15 мм. По своему облику и строению корка DR124-20 имеет черты сходства с гидротермальными корками подводных вулканов Беляевского и Медведева в Японском море (Михайлик и др., 2014а).

Электронно-микроскопические исследования структур показывают, что встречаются как чешуйчатые (лезвиеподобные), коломорфные, так и сетчатые и глобулярно-столбчатые структуры (рис. 3.36). Последняя структура ранее в железомарганцевых корках окраинных морей отмечена не была. Это, скорее всего, указывает на разные процессы, влияющие на формирование железомарганцевых агрегатов. Чешуйчатые и коломорфные структуры наблюдались в корках, характеризующихся гидротермально-осадочным генезисом (Михайлик и др., 2014а; Батурин, 2012; Астахова, 2021), а глобулярные и сетчатые отмечаются в гидрогенных образованиях Окраинных морей (Михайлик и др., 2009; Батурин и др., 2012).



Рис. 3.35. Внешний вид железомарганцевых корок Берингова моря: а – «Подводный купол»; б –массива Вулканологов (поверхность).

3.3.1 Минеральный состав. Изученный Г.Н. Батуриным с соавторами (2010) минеральный состав железомарганцевой корки Берингова моря оказался довольно однообразным. Рудная часть представлена преимущественно железистым вернадитом и редко гематитом в сочетании с аморфным кремнеземом, в меньшей степени монтмориллонитом, кальцитом и арагонитом. При исследовании образцов под просвечивающим электронным микроскопом получить четкие микродифракционные картины минералов оказалось довольно сложно из-за слабой степени раскристаллизованности вещества. Однако с помощью микродифракции электронов удалось выявить наличие в общей минеральной массе микронных включений самородного золота. Просмотр материала под сканирующим микроскопом в сочетании с микрозондовым анализом позволил выявить неравномерное распределение участков, состоящих либо из аморфного кремнезема, либо из железистого вернадита с примесью гематита. При этом ни в одном из образцов тодорокит обнаружен не был.




Проведенные автором исследования (Михайлик и др., 2023) показали, что рудное DR124-20 корки (массив Вулканологов) вещество образца марганцевой хорошо раскристаллизовано и представлено смесью двух (7Å и 10Å) марганцевых минералов (манганатов). После прокаливания образца при 100° С пик 10Å пропадает, а 7Å резко возрастает. Это указывает на то, что 10Å фаза относится к бузериту-I (Сметанникова, Франк-Каменецкий, 1989). Вещество железомарганцевой корки «Подводного купола» сложено 10Å манганатом (Михайлик и др., 2022). Точно идентифицировать минерал не удалось, но исходя из того, что образец содержит большое количество меди (11200 г/т), которая находится в сорбированном состоянии (Михайлик и др., 2022), можно предположить, что основным минералом является бёрнессит. Это позволяет считать, что в Беринговом море присутствуют и бёрнессит-бузеритовые корки, которые ранее в ЖМО Берингова моря известны не были.

3.3.2. Химический состав железомарганцевых корок Берингова моря.

Концентрации марганца в образцах железомарганцевых корок Берингова моря B38-25A/1 и DR124-20 составляют 24.5 и 41.1%, соответственно (табл. 3.13). Последнее значение Mn в ЖМ-корке с массива Вулканологов является максимальным из установленных. Ранее известные концентрации Mn в ЖМ-корках не превышали 26.2 % (Батурин и др, 2010). Количество железа в корках также варьирует в широких пределах от 2.87 до 21.7% (Батурин и др, 2010). В этот интервал укладываются и полученные нами данные по содержанию Fe (табл. 3.13). Отношение Mn/Fe составляет 2.65 и 10.7, а значение железо-марганцево-титанового модуля в двух наших пробах составляют 246 и отдельных пробах варьирует от 30 до 1580 (табл. 3.13). Высокие значения этого модуля (более 75) характерны для гидротермального типа корок. Ранее опубликовнные составы железомарганцевых корок (Батурин и др, 2010) дают пределы модуля (Fe+Mn)/Ti от 30 до 186, в основном менее 75, что можно рассматривать как свидетельство гидрогенной природы большинства корок.

Количество Si в корках достаточно высокое и может достигать 24.6% (Батурин и др, 2010). Такие значения Al наблюдались в корках Охотского моря (табл 3.5, 3.9) и являются, по большей части, следствием наличия биокремнезема в общей массе образца. Нами определены боле низкие концентрации Si с минимальным значением 5.98 % (табл. 3.13) для образца из массива Вулканологов.

Количество алюминия (табл. 3.13) в целом соответствует средним значениям его концентрации в корках окраинных морей. Содержание Al в акватории Берингово моря может достигать 5.66%. Оно повышается в образцах центральной части моря (Батурин и др., 2010), а вблизи островной дуги понижается.

Количество титана в корках невелико (табл. 3.13) и примерно соответсвует значениям характерным для гидротермальных образований задуговых бассейнов. Содержания фосфора также низкие, и составляют сотые доли процента.

Максимальная концентрация среди рудных элементов установлена для Си в образце B38-25A/1 (табл. 3.14), которая равна 12511 г/т. Это максимально известное значение меди для ЖМО островных дуг и окраинных морей Дальнего Востока России. Ранее установленные концентрации Си не превышали 698 г/т. Проведенные специальные исследования показали, что основная часть меди сорбирована железомарганцевым веществом (Михайлик и др., 2022). Высокие концентрации никеля (до 3616 г/т) были установлены в корках массива Вулканологов и зоны разлома Альфа (Батурин и др., 2010). В наших образцах его количество не превышает 237 г/т. В корке массива Вулканологов установлено достаточно высокая концентрация молибдена – 771 г/т, что выше, чем его средние значения для изученных регионов (табл. 3.14).

Таблица 3.13 Концентрации макро элементов в железомарганцевых корках Берингова моря в сравнении с средними концентрациями этих элементов в железомарганцевых корках центральной части Охотского моря (I), Курильской островной дуги (II), Японского моря (III), а также экваториальной части Тихого океана (IV).

элемент	Si	Ti	Al	Fe	Mn	Mg	Ca	Na	K	Р	ппп	Mn/Fe	(Fe+Mn)/Ti
B38-25A/1	11.9	0.14	2.18	9.27	24.5	1.67	1.94	2.45	1.19	0.08	11.8	2.65	241
DR 124-20	5.98	0.03	1.08	3.81	41.1	1.00	2.18	3.53	0.48	0.05	15.1	10.8	1497
DR-61-a*	12.85	0.40	3.23	13.29	11.77	1.15	1.72	2.15	0.83	0.20	н.д.	0.89	63
DR-61-b*	11.92	0.44	2.96	13.08	10.84	1.27	1.50	1.93	0.91	0.20	н.д.	0.83	54
DR-63- 3MA- top*	17.85	0.44	3.76	13.15	9.53	1.21	1.79	1.93	1.00	0.20	Н.Д.	0.72	52
DR-63- 3MA- bottom*	18.51	0.32	4.02	12.17	6.20	1.09	1.72	2.45	1.08	0.19	Н.Д.	0.51	57
DR-74*	14.44	0.54	2.49	21.68	5.03	0.96	0.93	1.78	0.83	0.23	н.д.	0.23	49
DR-88-1A*	12.53	0.16	2.91	2.87	26.18	1.87	0.93	1.56	1.58	0.06	н.д.	9.13	182
DR-88-1B*	18.65	0.25	4.13	3.92	17.50	2.05	1.29	1.78	1.41	0.09	н.д.	4.47	86
DR-60*	24.73	0.17	5.66	3.43	1.55	0.78	1.36	5.34	1.74	0.08	н.д.	0.45	29
DR-63-1S*	18.51	0.53	4.02	16.86	4.34	1.09	1.50	2.15	0.91	0.23	н.д.	0.26	40
Ι	8.92	0.38	2.02	11.0	23.9	1.60	2.32	2.42	0.78	0.40	2.05	2.05	92.6
II	11.3	0.12	1.83	11.4	24.2	1.78	1.72	2.24	1.34	0.23	5.19	5.29	991
III	5.27	0.07	1.19	4.86	43.23	1.33	1.12	1.95	1.18	0.06	12.4	8.89	686
IV	4.11	0.97	1.12	15.1	19.0	1.16	3.79	1.43	0.9	1.22	19.4	1.26	35

Примечание: * - данные по Батурин и др., 2010; н.д. – нет данных; I – данные табл 3.9.; II – Данные табл 3.9; III – Данные табл – 3.9; IV – по (Батурин. 1993; Кобальтбогатые..., 2002; Hein et al., 2013)

Концентрации остальных рудных элементов незначительны и попадают в интервалы, установленные для них ранее (Батурин и др., 2010; табл. 3.14). На классификационной диаграмме Бонатти (рис. 3.37) фигуратовные точки составов корок Берингова моря располагаются в разных полях. Причиной этому является аномально высокая концентрация меди в образце B38-25A/1. По концентрациям макроэлементов и других рудных элементов он больше тяготеет к гидротермальным образованиям.



Рис. 3.37. Положение фигуративных точек составов корок на тройной диаграмме Fe-Mn-(Co+Ni+Cu)x10 (Bonatti et al., 1972). 1 – гидрогенные корки Тихого океана (Батурин. 1993; Кобальтбогатые..., 2002; Hein et al., 2013), 2 – гидротермальные корки Японского моря; 3 – гидрогенные корки Охотского моря, 4 – гидротермальные корки КОД; 5 – корки Берингова моря по Батурин и др., 2010.

Концентрации микроэлементов приведены в табл. 3.15. Стоит отметить накопление лития до 443 г/т в образце B38-25A/1, что указывает на его гидротермальное происхождение. Полученное значение намного выше, чем в корках из других районов Берингова моря (Батурин и др., 2010). В значениях концентраций остальных микроэлементов не установлено каких-либо аномалий.

На графике (рис. 3.37) распределения составов РЗЭ нормализованных на состав сланца (PAAS) видно, что изученные нами пробы тяготеют к гидротермальному типу ЖМО. Общее содержание РЗЭ в них невысокое и в сумме не превышает 68.9 г/т (табл. 3.16), что отличает их от других ранее изученных корок, в которых эта величина изменяется от 140 до 1499 г/т (Батурин и др., 2010). Величина цериевой аномалии в ЖМ-корках имеет положительные значения, за исключением одного образца, в котором она равна 0.93 (табл. 3.16). Отношение

истинных концентраций иттрия к гольмию и их приведенных величин (Y/Ho*), как и величины европиевой аномалии соответствуют гидрогенной природе корок (табл. 3.16). Это отличает от остальных два изученных образ (B38-25A/1 и DR124-20), которые демонстрируют все признаки гидротермальной природы и по другим химическим показателям (табл. 3.16). Их отличие четко отражается на классификационных диаграммах зависимости цериевой аномалии от концентрации неодима и нормализованного к PAAS отношения иттрия к гольмию (рис. 3.38).

Ранее Г.Н. Батуриным с соавторами (2010) был сделан вывод, что корки Берингова моря сформировались не только за счет поступления гидрогенных Mn, Fe, но и при активном поступлении гидротермального вещества. Об этом свидетельствует доминирование в минеральном составе корок слабо раскристаллизованного железистого вернадита, присутствие большого количества аморфного кремнезема, свежей ожелезненной вулканической пемзы, а также повышенные содержания бария, щелочных металлов, молибдена и сурьмы. По всем этим показателям изученные автором образцы корок Берингова моря могут быть отнесены к гидротермальным образованиям. Они также резко выделяются по концентрациям макро- и рудных элементов, многих микроэлементов, а также по распределению редкоземельных элементов и иттрия.



Рис. 3.38. Распределение нормализованных по сланцу (PAAS) составы РЗЭ железомарганцевых корок Берингова моря в сравнении с корками других регионов Пацифики. І – гидрогенные Fe-Mn корки центральной части Охотского моря ; II – гидротермальные Fe-Mn корки Курильской островной дуги; 1344/16 – гидротермальная корка подводного вулкана Медведева, Японское море; III – гидрогенные корки Тихого океана по (Батурин. 1993; Кобальтбогатые..., 2002; Hein et al., 2013); IV – среднее значение по Fe-Mn коркам Берингова моря по (Батурин и др., 2010).



Рис. 3.39. Классификационные диаграммы отношения величин цериевой аномалии к содержанию Nd (a) и к величине отношения сланец (PAAS) нормализованных Y и Ho в железомарганцевых корках Берингова моря в сравнении с железомарганцевыми корками других регионов Пацифики. 1 – гидрогенные корки Тихого океана по (Батурин. 1993; Кобальтбогатые..., 2002; Hein et al., 2013); 2 - - гидротермальная корка подводного вулкана Медведева, Японское море; 3 - гидрогенные Fe-Mn корки центральной части Охотского моря; 4 – гидротермальные Fe-Mn корки Курильской островной дуги; 5 – среднее значение по Fe-Mn коркам Берингова моря по (Батурин и др., 2010).

Таблица 3.14 Концентрации рудных элементов в железомарганцевых корках Берингова моря в сравнении с средними концентрациями этих элементов в железомарганцевых корках центральной части Охотского моря (I), Курильской островной дуги (II), Японского моря (III), а также экваториальной части Тихого океана (IV).

	V	Co	Ni	Cu	Zn	Мо	Pb
B 38-25A/1	76	354	237	12511	69.0	284	1.65
DR 124-20	> п.о.	38.2	26.4	14.7	0.65	771	2.00
DR-61-a*	322	534	3616	698	575	218	311
DR-61-b*	332	868	2644	594	424	173	258
DR-63- 3MA- top*	321	503	1779	433	395	181	296
DR-63- 3MA- bottom*	283	346	1113	277	349	68,60	245
DR-74*	337	780	1025	290	403	40,10	683
DR-88-1A*	472	1304	1805	279	334	383	37,6
DR-88-1B*	303	837	1743	282	308	292	54,7
DR-60*	78	135	347	36	163	14,70	44,4
DR-63-1S*	345	394	415	157	321	12,10	394
Ι	396	529	5149	385	330	443	317
II	214	239	807	138	417	278	120
III	396	301	606	149	235	296	25.9
IV	700	5400	4100	1100	600	400	1300

Примечание: > п.о. - ниже предела обнаружения. Маркировку проб см. табл 3.13.

	. .	_																	
	Lı	Be	Sc	Cr	Ga	As	Rb	Sr	Zr	Nb	Cd	Ва	Cs	Hf	Та	W	T1	Th	U
B 38-25A/1	74.5	0.31	5.62	13.2	8.06	48.1	25.0	550	32.3	1.18	3.78	1362	1.62	0.85	0.08	20.3	2.82	0.69	3.10
DR 124-20	443	0.12	1.82	9.64	3.25	75.3	7.52	369	6.73	0.35	3.26	761	0.34	0.21	0.03	4.87	1.78	0.31	1.22
DR-61-a*	17.4	2.2	8.4	56.2	39.4	127	17.3	688	399	26.0	4.3	916	0.95	7.9	0.43	35.7	71.3	27.0	8.5
DR-61-b*	17.3	2.3	9.1	34.8	44.7	150	25.6	702	428	39.3	3.2	1136	1.5	9.6	0.47	35.1	60.1	28.1	5.9
DR-63- 3МА- верх*	14.9	2.0	8.6	35.7	28.3	127	27.8	691	374	27.3	2.5	977	1.5	8.5	0.48	27.9	35.7	31.9	5.3
DR-63- 3MA- низ*	15.2	2.2	6.0	36.1	24.1	110	28.0	590	323	18.5	2.1	819	1.7	6.7	0.49	14.6	19.3	27.5	4.2
DR-74*	12.9	2.0	8.6	31.4	20.6	172	20.0	696	664	41.0	0.96	1301	1.2	11.2	0.70	11.9	5.7	42.4	4.9
DR-88-1A*	16.9	0.91	2.1	38.7	74.7	32.4	41.5	613	58.2	4.4	3.1	5858	2.3	1.1	0.23	60.1	1.6	4.0	7.8
DR-88-1B*	30.2	0.92	1.4	57.6	54.1	27.6	41.4	330	67.2	5.6	1.9	1911	2.3	1.5	0.31	42.6	0.91	6.3	4.0
DR-60*	15.1	1.6	1.3	21.6	14.2	18.1	14.0	223	103	4.4	0.60	487	0.58	2.8	0.33	5.5	0.89	3.5	2.2
DR-63-1S*	13.1	3.1	8.8	35.9	21.2	153	26.8	803	511	37.1	0.89	1045	1.7	11.6	0.52	8.6	4.0	39.2	3.9
				•							•								
Ι	38.4	1.85	6.10	14.5	н.д.	99.1	9.53	742	н.д.	н.д.	4.90	934	0.52	н.д.	н.д.	н.д.	124	21.4	4.95
II	222	1.0	6.0	15.0	н.д.	74.3	33.7	613	н.д.	н.д.	8.1	1410	1.7	н.д.	н.д.	н.д.	26.5	8.7	3.5
III	250	0.63	2.83	19.2	16.18	49.9	21.2	1316	30.7	3.12	3.42	8429	1.06	0.53	0.17	68.0	6.94	2.0	7.54
IV	3.3	4.73	7.0	100	18	28	24.6	1513	559	54	3.87	1938	2.97	9.2	1.2	89	99.1	20.0	11.1

Таблица 3.15 Концентрации микро элементов в железомарганцевых корках Берингова моря в сравнении с средними концентрациями этих элементов в железомарганцевых корках центральной части Охотского моря (I), Курильской островной дуги (II), Японского моря (III), а также экваториальной части Тихого океана (IV).

Примечание: н.д. - нет данных. Маркировку проб см. табл 3.13.

itteres	i nopini	71110110	NOI 0 III	0pm (15	/ 1/ 10)	, a raid	NO ORD	aropna	Jibiioii i		imoro	oncana	· (+ ·)·						
La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Y	Но	Er	Tm	Yb	Lu	сумма	Y/Ho	Ce*	Eu*	Y/Ho*
6.82	15.2	1.97	9.01	2.32	0.81	3.20	0.46	2.88	21.12	0.66	1.89	0.29	1.95	0.31	68.9	32.2	0.95	1.35	1.14
3.78	8.81	0.98	4.23	1.10	0.28	1.22	0.17	1.23	7.41	0.25	0.83	0.09	0.66	0.10	31.1	29.5	1.05	1.14	1.04
															-	·			-
121	304	30.8	138	32.0	7.5	33.0	5.1	27.7	88.8	5.5	14.7	2.1	14.1	2.2	826	16,1	1,15	1,08	0,57
158	403	37.4	164	35.2	8.7	36.8	5.8	30.7	97.5	5.9	16.4	2.3	14.0	2.3	1018	16,5	1,21	1,13	0,58
123	366	30.3	128	29.8	7.0	31.1	4.7	27.3	88.4	5.2	14.4	2.1	13.4	2.1	872	17,0	1,38	1,08	0,60
98.4	283	25.4	110	25.0	5.9	25.4	3.9	21.1	68.5	4.1	11.3	1.5	10.1	1.6	695	16,7	1,30	1,10	0,59
228	776	52.0	213	43.5	9.8	38.0	5.6	26.4	73.2	4.7	13.0	1.8	12.4	2.0	1499	15,6	1,64	1,13	0,55
32.6	61.6	7.1	30.1	6.4	1.4	6.4	1.0	5.7	23.1	1.2	3.4	0.5	3.2	0.48	184	19,3	0,93	1,03	0,68
21.0	91.9	5.3	22.3	4.9	1.1	4.7	0.81	4.3	17.6	0.91	2.5	0.37	2.3	0.38	180	19,3	2,01	1,08	0,68
17.1	58.2	4.8	20.5	4.6	1.0	4.6	0.74	4.2	17.6	0.90	2.6	0.38	2.6	0.43	140	19,6	1,48	1,02	0,69
203	549	49.8	189	37.8	8.3	34.6	4.9	24.3	71.9	4.4	11.9	1.6	10.6	1.6	1202	16,3	1,26	1,08	0,58
															-	·			-
89.5	363	25.4	109	27.2	6.66	29.2	4.46	25.6	72.5	5.14	14.4	2.23	14.4	2.26	792	14.1	1.75	1.10	0.50
7.51	12.0	1.68	7.22	1.63	0.42	2.06	0.30	1.93	13.7	0.43	1.22	0.19	1.33	0.20	51.8	32.2	0.78	1.07	1.14
12.9	6.40	1.86	8.09	1.46	0.43	2.20	0.34	2.39	21.8	0.61	1.90	0.27	1.72	0.27	62.7	35.9	0.29	1.10	1.27
338	1311	61	255	51.3	12.4	55.8	8.73	59.2	222	10.9	30.9	4.54	28.5	4.3	2453	20.3	2.09	1.08	0.72
	La 6.82 3.78 121 158 123 98.4 228 32.6 21.0 17.1 203 89.5 7.51 12.9 338	La Ce 6.82 15.2 3.78 8.81 121 304 158 403 123 366 98.4 283 228 776 32.6 61.6 21.0 91.9 17.1 58.2 203 549 89.5 363 7.51 12.0 12.9 6.40 338 1311	La Ce Pr 6.82 15.2 1.97 3.78 8.81 0.98 121 304 30.8 158 403 37.4 123 366 30.3 98.4 283 25.4 228 776 52.0 32.6 61.6 7.1 21.0 91.9 5.3 17.1 58.2 4.8 203 549 49.8 89.5 363 25.4 7.51 12.0 1.68 12.9 6.40 1.86 338 1311 61	La Ce Pr Nd 6.82 15.2 1.97 9.01 3.78 8.81 0.98 4.23 121 304 30.8 138 158 403 37.4 164 123 366 30.3 128 98.4 283 25.4 110 228 776 52.0 213 32.6 61.6 7.1 30.1 21.0 91.9 5.3 22.3 17.1 58.2 4.8 20.5 203 549 49.8 189 89.5 363 25.4 109 7.51 12.0 1.68 7.22 12.9 6.40 1.86 8.09 338 1311 61 255	La Ce Pr Nd Sm 6.82 15.2 1.97 9.01 2.32 3.78 8.81 0.98 4.23 1.10 121 304 30.8 138 32.0 158 403 37.4 164 35.2 123 366 30.3 128 29.8 98.4 283 25.4 110 25.0 228 776 52.0 213 43.5 32.6 61.6 7.1 30.1 6.4 21.0 91.9 5.3 22.3 4.9 17.1 58.2 4.8 20.5 4.6 203 549 49.8 189 37.8 89.5 363 25.4 109 27.2 7.51 12.0 1.68 7.22 1.63 12.9 6.40 1.86 8.09 1.46 338 1311 61 255 51.3	La Ce Pr Nd Sm Eu 6.82 15.2 1.97 9.01 2.32 0.81 3.78 8.81 0.98 4.23 1.10 0.28 121 304 30.8 138 32.0 7.5 158 403 37.4 164 35.2 8.7 123 366 30.3 128 29.8 7.0 98.4 283 25.4 110 25.0 5.9 228 776 52.0 213 43.5 9.8 32.6 61.6 7.1 30.1 6.4 1.4 21.0 91.9 5.3 22.3 4.9 1.1 17.1 58.2 4.8 20.5 4.6 1.0 203 549 49.8 189 37.8 8.3 89.5 363 25.4 109 27.2 6.66 7.51 12.0 1.68 7.22 1.63	La Ce Pr Nd Sm Eu Gd 6.82 15.2 1.97 9.01 2.32 0.81 3.20 3.78 8.81 0.98 4.23 1.10 0.28 1.22 121 304 30.8 138 32.0 7.5 33.0 158 403 37.4 164 35.2 8.7 36.8 123 366 30.3 128 29.8 7.0 31.1 98.4 283 25.4 110 25.0 5.9 25.4 228 776 52.0 213 43.5 9.8 38.0 32.6 61.6 7.1 30.1 6.4 1.4 6.4 21.0 91.9 5.3 22.3 4.9 1.1 4.7 17.1 58.2 4.8 20.5 4.6 1.0 4.6 203 549 49.8 189 37.8 8.3 34.6	LaCePrNdSmEuGdTb 6.82 15.2 1.97 9.01 2.32 0.81 3.20 0.46 3.78 8.81 0.98 4.23 1.10 0.28 1.22 0.17 121 304 30.8 138 32.0 7.5 33.0 5.1 158 403 37.4 164 35.2 8.7 36.8 5.8 123 366 30.3 128 29.8 7.0 31.1 4.7 98.4 283 25.4 110 25.0 5.9 25.4 3.9 228 776 52.0 213 43.5 9.8 38.0 5.6 32.6 61.6 7.1 30.1 6.4 1.4 6.4 1.0 21.0 91.9 5.3 22.3 4.9 1.1 4.7 0.81 17.1 58.2 4.8 20.5 4.6 1.0 4.6 0.74 203 549 49.8 189 37.8 8.3 34.6 4.9 89.5 363 25.4 109 27.2 6.66 29.2 4.46 7.51 12.0 1.68 7.22 1.63 0.42 2.06 0.30 12.9 6.40 1.86 8.09 1.46 0.43 2.20 0.34 338 1311 61 255 51.3 12.4 55.8 8.73	LaCePrNdSmEuGdTbDy 6.82 15.2 1.97 9.01 2.32 0.81 3.20 0.46 2.88 3.78 8.81 0.98 4.23 1.10 0.28 1.22 0.17 1.23 121 304 30.8 138 32.0 7.5 33.0 5.1 27.7 158 403 37.4 164 35.2 8.7 36.8 5.8 30.7 123 366 30.3 128 29.8 7.0 31.1 4.7 27.3 98.4 283 25.4 110 25.0 5.9 25.4 3.9 21.1 228 776 52.0 213 43.5 9.8 38.0 5.6 26.4 32.6 61.6 7.1 30.1 6.4 1.4 6.4 1.0 5.7 21.0 91.9 5.3 22.3 4.9 1.1 4.7 0.81 4.3 17.1 58.2 4.8 20.5 4.6 1.0 4.6 0.74 4.2 203 549 49.8 189 37.8 8.3 34.6 4.9 24.3 89.5 363 25.4 109 27.2 6.66 29.2 4.46 25.6 7.51 12.0 1.68 7.22 1.63 0.42 2.06 0.30 1.93 12.9 6.40 1.86 8.09 1.46 0.43 2.20	LaCePrNdSmEuGdTbDyY 6.82 15.2 1.97 9.01 2.32 0.81 3.20 0.46 2.88 21.12 3.78 8.81 0.98 4.23 1.10 0.28 1.22 0.17 1.23 7.41 121 304 30.8 138 32.0 7.5 33.0 5.1 27.7 88.8 158 403 37.4 164 35.2 8.7 36.8 5.8 30.7 97.5 123 366 30.3 128 29.8 7.0 31.1 4.7 27.3 88.4 98.4 283 25.4 110 25.0 5.9 25.4 3.9 21.1 68.5 228 776 52.0 213 43.5 9.8 38.0 5.6 26.4 73.2 32.6 61.6 7.1 30.1 6.4 1.4 6.4 1.0 5.7 23.1 21.0 91.9 5.3 22.3 4.9 1.1 4.7 0.81 4.3 17.6 203 549 49.8 189 37.8 8.3 34.6 4.9 24.3 71.9 89.5 363 25.4 109 27.2 6.66 29.2 4.46 25.6 72.5 7.51 12.0 1.68 7.22 1.63 0.42 2.06 0.30 1.93 13.7 12.9 6.40 1.86 <td< td=""><td>LaCePrNdSmEuGdTbDyYHo$6.82$$15.2$$1.97$$9.01$$2.32$$0.81$$3.20$$0.46$$2.88$$21.12$$0.66$$3.78$$8.81$$0.98$$4.23$$1.10$$0.28$$1.22$$0.17$$1.23$$7.41$$0.25$$121$$304$$30.8$$138$$32.0$$7.5$$33.0$$5.1$$27.7$$88.8$$5.5$$158$$403$$37.4$$164$$35.2$$8.7$$36.8$$5.8$$30.7$$97.5$$5.9$$123$$366$$30.3$$128$$29.8$$7.0$$31.1$$4.7$$27.3$$88.4$$5.2$$98.4$$283$$25.4$$110$$25.0$$5.9$$25.4$$3.9$$21.1$$68.5$$4.1$$228$$776$$52.0$$213$$43.5$$9.8$$38.0$$5.6$$26.4$$73.2$$4.7$$32.6$$61.6$$7.1$$30.1$$6.4$$1.4$$6.4$$1.0$$5.7$$23.1$$1.2$$21.0$$91.9$$5.3$$22.3$$4.9$$1.1$$4.7$$0.81$$4.3$$17.6$$0.91$$17.1$$58.2$$4.8$$20.5$$4.6$$1.0$$4.6$$0.74$$4.2$$17.6$$0.90$$203$$549$$49.8$$189$$37.8$$8.3$$34.6$$4.9$$24.3$$71.9$$4.4$$7.51$$12.0$$1.68$<</td><td>LaCePrNdSmEuGdTbDyYHoEr$6.82$15.21.979.012.320.813.200.462.8821.120.661.89$3.78$8.810.984.231.100.281.220.171.237.410.250.83$121$30430.813832.07.533.05.127.788.85.514.715840337.416435.28.736.85.830.797.55.916.412336630.312829.87.031.14.727.388.45.214.498.428325.411025.05.925.43.921.168.54.111.322877652.021343.59.838.05.626.473.24.713.032.661.67.130.16.41.46.41.05.723.11.23.421.091.95.322.34.91.14.70.814.317.60.912.517.158.24.820.54.61.04.60.744.217.60.902.620354949.818937.88.334.64.924.371.94.411.989.536325.410927.26.6629.24.4625.672.5<td>LaCePrNdSmEuGdTbDyYHoErTm$6.82$15.21.979.012.320.813.200.462.8821.120.661.890.29$3.78$8.810.984.231.100.281.220.171.237.410.250.830.0912130430.813832.07.533.05.127.788.85.514.72.115840337.416435.28.736.85.830.797.55.916.42.312336630.312829.87.031.14.727.388.45.214.42.198.428325.411025.05.925.43.921.168.54.111.31.522877652.021343.59.838.05.626.473.24.713.01.832.661.67.130.16.41.46.41.05.723.11.23.40.521.091.95.322.34.91.14.70.814.317.60.902.60.3832.661.67.130.16.41.04.60.744.217.60.902.60.3832.054949.818937.88.334.64.924.371.94</td><td>LaCePrNdSmEuGdTbDyYHoErTmYb$6.82$15.21.979.012.320.813.200.462.8821.120.661.890.291.95$3.78$8.810.984.231.100.281.220.171.237.410.250.830.090.66T12130430.813832.07.533.05.127.788.85.514.72.114.115840337.416435.28.736.85.830.797.55.916.42.314.012336630.312829.87.031.14.727.388.45.214.42.113.498.428325.411025.05.925.43.921.168.54.111.31.510.122877652.021343.59.838.05.626.473.24.713.01.812.432.661.67.130.16.41.46.41.05.723.11.23.40.53.221.091.95.322.34.91.14.70.814.317.60.912.50.372.317.158.24.820.54.61.04.60.744.217.60.902.60</td><td>LaCePrNdSmEuGdTbDyYHoErTmYbLu$6.82$$15.2$$1.97$$9.01$$2.32$$0.81$$3.20$$0.46$$2.88$$21.12$$0.66$$1.89$$0.29$$1.95$$0.31$$3.78$$8.81$$0.98$$4.23$$1.10$$0.28$$1.22$$0.17$$1.23$$7.41$$0.25$$0.83$$0.09$$0.66$$0.10$121$304$$30.8$$138$$32.0$$7.5$$33.0$$5.1$$27.7$$88.8$$5.5$$14.7$$2.1$$14.1$$2.2$$158$$403$$37.4$$164$$35.2$$8.7$$36.8$$5.8$$30.7$$97.5$$5.9$$16.4$$2.3$$14.0$$2.3$$123$$366$$30.3$$128$$29.8$$7.0$$31.1$$4.7$$27.3$$88.4$$5.2$$14.4$$2.1$$13.4$$2.1$$98.4$$283$$25.4$$110$$25.0$$5.9$$25.4$$3.9$$21.1$$68.5$$4.1$$11.3$$1.5$$10.1$$1.6$$228$$776$$52.0$$213$$43.5$$9.8$$38.0$$5.6$$26.4$$73.2$$4.7$$13.0$$1.8$$12.4$$2.0$$32.6$$61.6$$7.1$$30.1$$6.4$$1.0$$5.7$$23.1$$1.2$$3.4$$0.5$$3.2$$0.48$$21.0$$91.9$$5.3$$22.3$</td><td>Inclusion in protection in protection in the instant of the interval of the inte</td><td>LaCePrNdSmEuGdTbDyYHoErTmYbLuсуммаY/Ho6.8215.21.979.012.320.813.200.462.8821.120.661.890.291.950.3168.932.23.788.810.984.231.100.281.220.171.237.410.250.830.090.660.1031.129.512130430.813832.07.533.05.127.788.85.514.72.114.12.282616.115840337.416435.28.736.85.830.797.55.916.42.314.02.3101816.512336630.312829.87.031.14.727.388.45.214.42.113.42.187217,098.428325.411025.05.925.43.921.168.54.111.31.510.11.669516,722877652.021343.59.838.05.626.473.24.713.01.812.42.0149915,632.661.67.130.16.41.46.41.05.723.11.23.40.53.20.4818419,321.091.95.322.</td><td>International problem of the field of th</td><td>I.a.CePrNdSmEuGdTbDyYHoErTmYbLucymmaYHoCe*Eu*6.8215.21.979.012.320.813.200.462.8821.120.661.890.291.950.3168.932.20.951.353.788.810.984.231.100.281.220.171.237.410.250.830.090.660.1031.129.51.051.14VIII12130430.813832.07.533.05.127.788.85.514.72.114.12.282616.11.151.0815840337.416435.28.736.85.830.797.55.916.42.314.02.3101816.51.211.1312336630.312829.87.031.14.727.388.45.214.42.113.42.187217.01.381.0898.428325.411025.05.925.43.921.168.54.111.31.510.11.669516.71.301.1622877652.021343.59.838.05.626.473.24.713.01.812.42.0149915.61.641.3332.661.6<!--</td--></td></td></td<>	LaCePrNdSmEuGdTbDyYHo 6.82 15.2 1.97 9.01 2.32 0.81 3.20 0.46 2.88 21.12 0.66 3.78 8.81 0.98 4.23 1.10 0.28 1.22 0.17 1.23 7.41 0.25 121 304 30.8 138 32.0 7.5 33.0 5.1 27.7 88.8 5.5 158 403 37.4 164 35.2 8.7 36.8 5.8 30.7 97.5 5.9 123 366 30.3 128 29.8 7.0 31.1 4.7 27.3 88.4 5.2 98.4 283 25.4 110 25.0 5.9 25.4 3.9 21.1 68.5 4.1 228 776 52.0 213 43.5 9.8 38.0 5.6 26.4 73.2 4.7 32.6 61.6 7.1 30.1 6.4 1.4 6.4 1.0 5.7 23.1 1.2 21.0 91.9 5.3 22.3 4.9 1.1 4.7 0.81 4.3 17.6 0.91 17.1 58.2 4.8 20.5 4.6 1.0 4.6 0.74 4.2 17.6 0.90 203 549 49.8 189 37.8 8.3 34.6 4.9 24.3 71.9 4.4 7.51 12.0 1.68 <	LaCePrNdSmEuGdTbDyYHoEr 6.82 15.21.979.012.320.813.200.462.8821.120.661.89 3.78 8.810.984.231.100.281.220.171.237.410.250.83 121 30430.813832.07.533.05.127.788.85.514.715840337.416435.28.736.85.830.797.55.916.412336630.312829.87.031.14.727.388.45.214.498.428325.411025.05.925.43.921.168.54.111.322877652.021343.59.838.05.626.473.24.713.032.661.67.130.16.41.46.41.05.723.11.23.421.091.95.322.34.91.14.70.814.317.60.912.517.158.24.820.54.61.04.60.744.217.60.902.620354949.818937.88.334.64.924.371.94.411.989.536325.410927.26.6629.24.4625.672.5 <td>LaCePrNdSmEuGdTbDyYHoErTm$6.82$15.21.979.012.320.813.200.462.8821.120.661.890.29$3.78$8.810.984.231.100.281.220.171.237.410.250.830.0912130430.813832.07.533.05.127.788.85.514.72.115840337.416435.28.736.85.830.797.55.916.42.312336630.312829.87.031.14.727.388.45.214.42.198.428325.411025.05.925.43.921.168.54.111.31.522877652.021343.59.838.05.626.473.24.713.01.832.661.67.130.16.41.46.41.05.723.11.23.40.521.091.95.322.34.91.14.70.814.317.60.902.60.3832.661.67.130.16.41.04.60.744.217.60.902.60.3832.054949.818937.88.334.64.924.371.94</td> <td>LaCePrNdSmEuGdTbDyYHoErTmYb$6.82$15.21.979.012.320.813.200.462.8821.120.661.890.291.95$3.78$8.810.984.231.100.281.220.171.237.410.250.830.090.66T12130430.813832.07.533.05.127.788.85.514.72.114.115840337.416435.28.736.85.830.797.55.916.42.314.012336630.312829.87.031.14.727.388.45.214.42.113.498.428325.411025.05.925.43.921.168.54.111.31.510.122877652.021343.59.838.05.626.473.24.713.01.812.432.661.67.130.16.41.46.41.05.723.11.23.40.53.221.091.95.322.34.91.14.70.814.317.60.912.50.372.317.158.24.820.54.61.04.60.744.217.60.902.60</td> <td>LaCePrNdSmEuGdTbDyYHoErTmYbLu$6.82$$15.2$$1.97$$9.01$$2.32$$0.81$$3.20$$0.46$$2.88$$21.12$$0.66$$1.89$$0.29$$1.95$$0.31$$3.78$$8.81$$0.98$$4.23$$1.10$$0.28$$1.22$$0.17$$1.23$$7.41$$0.25$$0.83$$0.09$$0.66$$0.10$121$304$$30.8$$138$$32.0$$7.5$$33.0$$5.1$$27.7$$88.8$$5.5$$14.7$$2.1$$14.1$$2.2$$158$$403$$37.4$$164$$35.2$$8.7$$36.8$$5.8$$30.7$$97.5$$5.9$$16.4$$2.3$$14.0$$2.3$$123$$366$$30.3$$128$$29.8$$7.0$$31.1$$4.7$$27.3$$88.4$$5.2$$14.4$$2.1$$13.4$$2.1$$98.4$$283$$25.4$$110$$25.0$$5.9$$25.4$$3.9$$21.1$$68.5$$4.1$$11.3$$1.5$$10.1$$1.6$$228$$776$$52.0$$213$$43.5$$9.8$$38.0$$5.6$$26.4$$73.2$$4.7$$13.0$$1.8$$12.4$$2.0$$32.6$$61.6$$7.1$$30.1$$6.4$$1.0$$5.7$$23.1$$1.2$$3.4$$0.5$$3.2$$0.48$$21.0$$91.9$$5.3$$22.3$</td> <td>Inclusion in protection in protection in the instant of the interval of the inte</td> <td>LaCePrNdSmEuGdTbDyYHoErTmYbLuсуммаY/Ho6.8215.21.979.012.320.813.200.462.8821.120.661.890.291.950.3168.932.23.788.810.984.231.100.281.220.171.237.410.250.830.090.660.1031.129.512130430.813832.07.533.05.127.788.85.514.72.114.12.282616.115840337.416435.28.736.85.830.797.55.916.42.314.02.3101816.512336630.312829.87.031.14.727.388.45.214.42.113.42.187217,098.428325.411025.05.925.43.921.168.54.111.31.510.11.669516,722877652.021343.59.838.05.626.473.24.713.01.812.42.0149915,632.661.67.130.16.41.46.41.05.723.11.23.40.53.20.4818419,321.091.95.322.</td> <td>International problem of the field of th</td> <td>I.a.CePrNdSmEuGdTbDyYHoErTmYbLucymmaYHoCe*Eu*6.8215.21.979.012.320.813.200.462.8821.120.661.890.291.950.3168.932.20.951.353.788.810.984.231.100.281.220.171.237.410.250.830.090.660.1031.129.51.051.14VIII12130430.813832.07.533.05.127.788.85.514.72.114.12.282616.11.151.0815840337.416435.28.736.85.830.797.55.916.42.314.02.3101816.51.211.1312336630.312829.87.031.14.727.388.45.214.42.113.42.187217.01.381.0898.428325.411025.05.925.43.921.168.54.111.31.510.11.669516.71.301.1622877652.021343.59.838.05.626.473.24.713.01.812.42.0149915.61.641.3332.661.6<!--</td--></td>	LaCePrNdSmEuGdTbDyYHoErTm 6.82 15.21.979.012.320.813.200.462.8821.120.661.890.29 3.78 8.810.984.231.100.281.220.171.237.410.250.830.0912130430.813832.07.533.05.127.788.85.514.72.115840337.416435.28.736.85.830.797.55.916.42.312336630.312829.87.031.14.727.388.45.214.42.198.428325.411025.05.925.43.921.168.54.111.31.522877652.021343.59.838.05.626.473.24.713.01.832.661.67.130.16.41.46.41.05.723.11.23.40.521.091.95.322.34.91.14.70.814.317.60.902.60.3832.661.67.130.16.41.04.60.744.217.60.902.60.3832.054949.818937.88.334.64.924.371.94	LaCePrNdSmEuGdTbDyYHoErTmYb 6.82 15.21.979.012.320.813.200.462.8821.120.661.890.291.95 3.78 8.810.984.231.100.281.220.171.237.410.250.830.090.66T12130430.813832.07.533.05.127.788.85.514.72.114.115840337.416435.28.736.85.830.797.55.916.42.314.012336630.312829.87.031.14.727.388.45.214.42.113.498.428325.411025.05.925.43.921.168.54.111.31.510.122877652.021343.59.838.05.626.473.24.713.01.812.432.661.67.130.16.41.46.41.05.723.11.23.40.53.221.091.95.322.34.91.14.70.814.317.60.912.50.372.317.158.24.820.54.61.04.60.744.217.60.902.60	LaCePrNdSmEuGdTbDyYHoErTmYbLu 6.82 15.2 1.97 9.01 2.32 0.81 3.20 0.46 2.88 21.12 0.66 1.89 0.29 1.95 0.31 3.78 8.81 0.98 4.23 1.10 0.28 1.22 0.17 1.23 7.41 0.25 0.83 0.09 0.66 0.10 121 304 30.8 138 32.0 7.5 33.0 5.1 27.7 88.8 5.5 14.7 2.1 14.1 2.2 158 403 37.4 164 35.2 8.7 36.8 5.8 30.7 97.5 5.9 16.4 2.3 14.0 2.3 123 366 30.3 128 29.8 7.0 31.1 4.7 27.3 88.4 5.2 14.4 2.1 13.4 2.1 98.4 283 25.4 110 25.0 5.9 25.4 3.9 21.1 68.5 4.1 11.3 1.5 10.1 1.6 228 776 52.0 213 43.5 9.8 38.0 5.6 26.4 73.2 4.7 13.0 1.8 12.4 2.0 32.6 61.6 7.1 30.1 6.4 1.0 5.7 23.1 1.2 3.4 0.5 3.2 0.48 21.0 91.9 5.3 22.3	Inclusion in protection in protection in the instant of the interval of the inte	LaCePrNdSmEuGdTbDyYHoErTmYbLuсуммаY/Ho6.8215.21.979.012.320.813.200.462.8821.120.661.890.291.950.3168.932.23.788.810.984.231.100.281.220.171.237.410.250.830.090.660.1031.129.512130430.813832.07.533.05.127.788.85.514.72.114.12.282616.115840337.416435.28.736.85.830.797.55.916.42.314.02.3101816.512336630.312829.87.031.14.727.388.45.214.42.113.42.187217,098.428325.411025.05.925.43.921.168.54.111.31.510.11.669516,722877652.021343.59.838.05.626.473.24.713.01.812.42.0149915,632.661.67.130.16.41.46.41.05.723.11.23.40.53.20.4818419,321.091.95.322.	International problem of the field of th	I.a.CePrNdSmEuGdTbDyYHoErTmYbLucymmaYHoCe*Eu*6.8215.21.979.012.320.813.200.462.8821.120.661.890.291.950.3168.932.20.951.353.788.810.984.231.100.281.220.171.237.410.250.830.090.660.1031.129.51.051.14VIII12130430.813832.07.533.05.127.788.85.514.72.114.12.282616.11.151.0815840337.416435.28.736.85.830.797.55.916.42.314.02.3101816.51.211.1312336630.312829.87.031.14.727.388.45.214.42.113.42.187217.01.381.0898.428325.411025.05.925.43.921.168.54.111.31.510.11.669516.71.301.1622877652.021343.59.838.05.626.473.24.713.01.812.42.0149915.61.641.3332.661.6 </td

Таблица 3.16. Концентрации редкоземельных элементов и иттрия в железомарганцевых корках Берингова моря в сравнении с средними концентрациями этих элементов в железомарганцевых корках центральной части Охотского моря (I), Курильской островной дуги (II), гидротермальной корки Японского моря (1344/16), а также экваториальной части Тихого океана (IV).

Примечание: Маркировку проб см. табл 3.13.

3.4. Выводы.

1. Исследования железомарганцевых корок окраинных морей, проведенное многими исследователями (Успенская и др., 1989; Михайлик, 2009; Михайлик и др., 2009; 2014а; 2021; Астахова, 2008; 2009; 2013; 2017; Астахова, Колесник, 2011; Астахова, Саттарова, 2012; Астахова и др., 2008; 2010; 2019; Колесник, Астахова, 2018; Волохин и др., 2020 а; 2020 б; Батурин и др., 2010; 2011; 2012; Иванова и др., 2019, Conrad et al., 2017), позволяет заключить, что они обладают специфической морфологией и минералого-геохимическими признаками, свидетельствующими об их формировании в обстановке приконтинентального литогенеза, что, позволяет их отличать от океанических корок на подводных горах.

2. В дальневосточных окраинных морях распространены как гидротермальные, так и гидрогенные железомарганцевые образования, в т.ч. и корки. Наиболее толстые и близкие к океаническим по строению и минеральному составу железомарганцевые корки встречаются в Охотском море и, в меньшей степени, в пределах Курильской островной дуги. Толщина вернадитовых железомарганцевых корок в центральной части Охотского моря достигает 150 мм (Михайлик и др., 2009). В Беринговом море также установлены корки несущие черты как гидрогенных, так и гидротермальных разностей. Прежде считалось, что гидротермальные железомарганцевые корки характеризуются относительно простым минеральным составом и ограниченным спектром цветных металлов, который зависит от пород, выщелачиваемых на глубине гидротермальными флюидами, а также от типа осадка, минерализуемого оксидами марганца (Hein, Whisman, 2018). Основными марганцевыми минералами гидротермальных корок являются тодорокит, бёрнессит, манганит и пиролюзит (Батурин, 1993; Михайлик, 2009; Михайлик и др., 2014а), которые могут быть как в ассоциации (смеси), так и представлять самостоятельные мономинеральные фазы.

3. По морфологии железомарганцевые корки Японского, Охотского и Берингова морей группы. Первую представляют можно разделить на две массивные, брекчированные крупнослоистые разнообразной ИЛИ корки окраски. которые встречаются только на вулканических поднятиях. Они характеризуются чешуйчатой (лезвиеподобной) и колломорфной микроструктурами и несут вещественные признаки формирования под влиянием гидротерм. Вторую группу составляют тонкослоистые железомарганцевые корки различных оттенков коричневого цвета, которые встречаются как на вулканических, так и не вулканических (тектонических) поднятиях. Они характеризуются минеральным и химическим составом, свойственным для медленно

накапливавшихся гидрогенных корок. Их отличают глобулярные, глобулярностолбчатые, и ячеисто-сетчатые микроструктуры. Встречаются корки, содержащие признаки обеих групп, что может свидетельствовать в пользу смешанного источника вещества или указывать на периодичность или этапность (цикличность) поставки рудного вещества из разных источников.

4 Для Японского моря показано, что железомарганцевые корки содержат разнообразные рудные минералы-акцессории Mn, цветных (Cu, Zn, Sn, Pb, Ni, Co, Mo, W), благородных (Ag, Pd, Pt) и других (Ba, Sr, Ta, Zr) элементов. Они присутствуют в виде оксидов, гидроксидов, интерметаллических соединений, самородных элементов, а также сульфидов и сульфатов. Предполагается, что источником ряда металлов являются наложенные поствулканические гидротермальные флюиды. По температуре образования в корках и магматических породах их субстрата условно выделяются две различные ассоциации наложенных минеральных фаз цветных и благородных металлов: высокотемпературная (интерметаллиды, самородные металлы, сульфиды) и среднетемпературная (оксиды, сульфаты). Выделена и низкотемпературная ассоциация, основу которой составляют железистые алюмосиликаты, оксиды железа и марганца в порах базальтов (Колесник, Астахова, 2018).

5. В островодужных корках вернадит встречается наряду с 7Å (бёрнесситом) и 10Å (тодорокитом, асболаном, бузеритом I и др.). Это указывает на сложную историю формирования ЖМО, происходившую под влиянием многих факторов и разных источников поступления металлов, как это установленои и для гидротермальных корок Японского моря (Волохин и др., 2020б). Вернадит является характерным минералом гидрогенных ЖМО всех океанов (Батурин, 1993; Hein et al., 2016), формирующимся не только в пелагиали океана, но и в его периферических областях (Михайлик и др., 2009; Conrad et al., 2017). Вернадитовые корки формировались в периоды затишья гидротермальной деятельности, когда гидротермальный источник металлов корок вполне мог смениться гидрогенным (Михайлик и др., 2014, Hein et al., 2005). Соотношение и масштабы поступления марганца, железа и других рудных элементов из гидрогенного и гидротермального источников в окраинных морях полностью не оценены.

6. В некоторых корках Японского моря, Курильской и Командорско-Алеутской островных дуг установлены аномально высокие концентрации галлия, меди, никеля и цинка, что может свидетельствовать о возможной близости полиметаллических сульфидов в поверхностных отложениях этих структур. Геологическая обстановка в

районе вулканов КОД близка к таковой поля Санрайз (Sunrise) в Идзу-Бонинской островной дуге (Iizasa et al., 1999), где открыты полиметаллические сульфидные руды, содержащие в среднем 21.9% цинка (Андреев, 2014; Fuchs et al., 2019).

Глава 4 Железомарганцевые корки высокоширотных областей северной части Тихого океана.

4.1. Железомарганцевые корки зон разломов и гайотов северного звена Императорского хребта.

Железомарганцевые образования северных областей Тихого океана изучены значительно слабее, чем корки и конкреции его приэкваториальных областей. Это касается как оценки их распространения, условий залегания, строения и вещественного состава, так и экономической ценности.

4.1.1. *Геологическое положение.* Корки встречаются преимущественно на Императорском хребте, представляющем огромную протяженную цепь островершинных подводных вулканов и гайотов, но также встречаются на более мелких локальных структурах: зонах разломов на северном окончании Тихоокеанской плиты, с бортов которых также были драгированы железомарганцевые корки (рис. 4.1, 4.2.).





Рис. 4.1. Местоположение станций драгирования: а – разломные зоны на севере Тихоокеанской плиты; б - гайоты северного звена Императорского хребта.



Рис. 4.2. Центральная часть зоны разлома Стейлмейт и местоположение станций драгирования DR57 и DR59 (вид с севера на юг), рисунок из работы (Werner et al., 2016)

Материалом для написания данной главы послужили изученные автором образцы железомарганцевых корок, драгированных в научных экспедициях НИС «Академик Александр Виноградов (91-AV-19/4 рейс, 1991 г.) и НИС «Sonne» (249-й рейс, 2016 г.) со склонов подводных гор разломных зон Амлия, Рат и Стайлмейт на северо-западном окончании Тихоокеанской плиты, а также гайотов Сьюзей, Ханзей, Детройт в северной части Императорского хребта. Заметим, что зарубежными исследователями (van de Flierdt et al., 2003) также изучались железомарганцевые корки в этом регионе: одна поднятая с гайота Детройт, а вторая - с расположенной восточнее безымянной подводной горы (в 650 км от шельфа Северной Америки и в 530 км от Алеутского глубоководного жёлоба). На основании минералого-геохимического изучения этих образцов авторы пришли к выводу о их типичной гидрогенной природе, что позволяет их рассматривать как перспективные на такие «стратегические металлы», как Со, Ni, Cu и платиноиды, а также на редкоземельные элементы.

Более ранние работы, проведённые на Императорском хребте экспедицией «Дальморгеология» на НИС «Геолог Петр Антропов», выявили корковые и конкреционные ЖМО на гайоте Йомей в средней части Императорского хребта. Их образование они связали с поступлением гидротермальных Мп и Fe, при некотором участии поставки гидрогенного вещества (Мельников, 1993). Расположенный неподалёку южнее гайот Нинтоку, имеющий общий цоколь с гайотом Йомей, оказался полностью лишенным железомарганцевого оруденения (Мельников и др., 1993).

В северной части Тихого океана железомарганцевые корки встречаются в различной ландшафтно-географической обстановке: на вулканических подводных горах, как на крупных

гайотах, так и на небольших вулканических горах, приуроченных к локальным разломам на морском дне. Зоны разломов Амлия и Рат расположены на северной окраине Тихоокеанской плиты (рис. 4.1а). Они параллельны друг другу, и протягиваются с юга на север почти под прямым углом к Алеутскому желобу, обрезаясь им. В отличие от них, разломная зона Стейлмейт простирается под небольшим углом к желобу, с юго-востока на северо-запад, до меридиана 169°45' в.д., но затем резко изгибается на север и уходит в Алеутский желоб (рис. 1а).

Расположенные в северной части Императорского хребта, гайоты Детройт, Сьюзей и Ханзей - это вулканические подводные горы, сформировавшиеся в позднемеловой период, от ~60 до ~ 80 млн л. назад. Они рассматриваются как продукт ранней стадии активности гавайской «горячей» точки (Clague, Dalrymple, 1987). Возраст гайота Сьюзей составляет 73 млн лет (Hoernel et al., 2019), а гайота Детройт - 82-76 млн л (Rea et al., 1995; Tarduno et al., 2022; Sun et al., 2021). Достоверные данные о возрасте гайота Ханзей отсутствуют. Однако исходя из возраста двух соседних гайотов, можно предположить, что он был сформирован в промежутке времени 76-73 млн л. Местоположение и глубины станций драгирования, содержащих железомарганцевые корки приведены в табл. 4.1.

Образец	Широта, с.ш.	Долгота, в.д.°	глубина, м	Название подводной структуры
		Разломн	ные зоны	
DR2	50°18'25"	173°5'42" з.д.	5360-4900	Амлия (Amlia)
DR23	48°44'17"	177°30'14"	5088-4510	Рат (Rat)
DR57	50°39'25"	172°44'38"	4054-3657	Стайлмейт
DR59-	51°1'26"	172°1'19"	4274-3814	(Stalemate)
		Гайоты Импера	торского хре	ебта
D13	51°29'36"	51°29'06"	1650	Hompour (Dotroit)
DR65-6	50°31'59"	167°28'59"	2897-2917	Детроит (Detroit)
DR70	50°1'1"	167°30'32"	3685-3278	Ханзей (Hanzei)
DR74	49°37'30"	168°33'25"	3871-2881	Сьюзей (Suizei)

Таблица 4.1. Координаты станций с железомарганцевыми корками и глубины драгирования

Ниже дается краткая характеристика типовых образцов железомарганцевых корок подводных гор северной части Тихого океана.

4.1.2. Морфология и строение железомарганцевых корок.

Зона разлома Амлия. Образец DR2-2 был поднят с наибольшей глубины (5360-4900 м) среди всех изученных нами образцов. Предположительно, железомарганцевыя корка сформировалась на вулканической горе на меньших глубинах, но, в результате деструкции и

подводного оползания, была перемещена вниз по склону. Минимальные глубины в районе этой станции драгирования составляют порядка 3000 м (Werner et al., 2016). Образец DR2-2 имеет толщину 46 мм. Верхние 16 мм, характеризуются наибольшим количеством примеси алюмосиликатного вещества. Корка DR2-2 слоистая, представлена тремя темно-коричневыми до чёрного плотными марганцовистыми слоями, сливающимися в один. Она содержит линзы глинистого и бурого тонкозернистого вулканокластового материала, пропитанного железомарганцевыми оксигидроксидами (рис. 4.3а). По своей морфологии, образец корки разломной зоны Амлия (DR2-2) наиболее близок буроугольным слоям корок гайотов Императорского хребта (см. ниже).

Зона разлома Рат. Образец корки DR23-5 поднят с субстратом (рис. 4.3б) с интервала глубин 5088-4510 м. Корка имеет толщину 34 мм (рис. 4.36), четкий контакт с алевропелитовым субстратом, который мог представлять хардграунд. Брекчиевая текстура породы субстрата подчёркивается наличием послойных стилолитовых поверхностей и трещин отрыва, секущих слойки поперёк, покрытых черными оксидами марганца. Внешний вид залегающего выше чёрного рудного слоя близок к облику «антрацитового» слоя кобальт-марганцевых корок гайотов тропических областей, но характеризуется существенными отличиями. На поперечном срезе корки выделяются окатанные обломки ледового разноса размером до 7 мм, а в верхней половине рудного слоя также окатанные обломки железомарганцевых образований. По одной из версий, причиной образования трещин в корке могло быть обезвоживание или «усыхание» известково-алеврито-глинистого материала во время литификации. Тогда пленки оксидов Мп на трещинах отрыва и стилолитовых поверхностях слоёв могут рассматриваться как свидетельство замедленных скоростей седиментации и перерывов в осадконакоплении. По другой версии, трещины отрыва и послойные трещины возникли уже после литификации, при оползании пород субстрата вместе с железомарганцевой коркой вниз по склону. В нижней части марганцевой корки, в 5 мм выше её подошвы присутствуют линзочки материала того же состава, что и породы субстрата. В двух см выше подошвы корки также встречаются мелкие окатанные включения (0.5х1 см) того же алеврито-глинистого материала и уплощённая железомарганцевая конкреция. В верхней части корки DR23-5 количество примеси песчано-алевритового и глинистого материала возрастает.



Рис. 4.3. Ж елезомарганцевые корки северной части Тихого океана. а – РЗ Амлия; б – РЗ Рат; в, г, д – РЗ Стейлмейт; е,ж – гайот Детройт; з – гайот Ханзей; и – гайот Сьюзей.

Зона разлома Стейлмейт. Образец DR57-9 характеризуется грубообломочной текстурой (рис. 4.3в), свидетельствующей о недавнем времени деструкции и незначительном перемещении рудных фрагментов. Он представляет две генерации железомарганцевой корки. Первая, представляет обломок тонкослоистой корки, на котором после его отрыва и изменения угловым несогласием, пространственной ориентации, с начал отлагаться новый железомарганцевый слой. Эта генерация близка по строению «антрацитовому» (нижнему) слою образца железомарганцевой корки с гайота Ханзей. Образцы корок разломной зоны Стейлмейт со станции DR59 (обр. DR59-10 и DR59-11), также двухслойные (рис. 4.3г, 4.3д). Оба были подняты без субстрата. Слои корок представлены породами, которые резко отличаются друг от друга. Контакты между слоями четкие. Нижняя, железомарганцевая часть образца DR59-10, чёрная, с ярким металлическим блеском, тонкослоистая. Верхний часть образца сложена глинистым и несортированным обломочным материалом, среди которого присутствует материал ледового разноса. В корке DR59-11 нижний иссиня-чёрный железомарганцевый слой окислен на поверхности сколов. Он покрыт пленками буроватокоричневых гидроксидов железа. Верхняя волнисто-слоистая часть образца сложена более тонким материалом, чем верхний слой образца DR59-10. Толщина самой железомарганцевой корки в обоих образцах примерно одинаковая и составляет около 20 мм, а перекрывающего дресвяно-песчно-алевропелитового слоя – 31-37 мм.

Гайот Детройт. На гайоте Детройт были подняты рыжевато-коричневые железомарганцевые корки (обр. DR65-6 и D13) без субстрата (рис. 4.3е, ж). Они содержат тонкие прослои (0.5-5 мм) от темно-коричневых до черного цвета железомарганцевых оксигидроксидов. Образец DR65-6 представляет бурокоричневую, корку, толщиной 68 мм, внешне сходную с коркой с гайота Сьюзей (с образцом DR74-3, рис. 4.3 и), которая также была поднята без субстрата. В образце D13 толщина рыжеватого-коричневого слоя составляет всего 18 мм, а «антрацитового» – 112.

Гайот Ханзей. Образец DR70-9 с гайота Ханзей (рис. 4.33) представляет двухслойную корку. Она имеет нижний, «антрацитовый», железомарганцевый слой, толщина которого составляет 53 мм, подобный таковому в корке с гайота Детройт (обр. D13, у которого толщина «антрацитового» слоя достигает 102 мм). Этот слой также имеет близкое внешнее сходство с нижней частью железомарганцевой коркой DR57-9 (рис. 4.3в) РЗ Стейлмейт и «антрацитовым» слоем железомарганцевой корки DR23-5 (рис. 4.3 б), поднятой в зоне разлома Рат. Он радикально отличается от перекрывающего его вышележащего рыжевато-коричневого слоя своим черным цветом и тонкослоистой текстурой, почти не содержит или содержит мало алевропесчаной и глинистой примеси. Верхний слой образца DR70-9 имеет толщину 55 мм; он рыжевато-коричневый, идентичный подобным слоям корок, поднятых на соседних гайотах Детройт и Сьюзей.

Гайот Сьюзей. Рыжевато-коричневая корка DR74-3 с гайота Сьюзей внешне ничем не отличается от корки DR65-6 с гайота Детройт и верхнего слоя корки DR70-9 с гайота Ханзей.

Отметим, что строение железомарганцевых корок разломных зон довольно сходно со строением корок рассмотренных высокоширотных гайотов.

Таким образом, в высокоширотных ЖМ-корках локальных зон разломов северной окраины Тихоокеанской плиты и близ расположенных гайотов Императорского хребта установлены черный высокомарганцовистый и залегающий выше бурый железистый слои, которые обладают внешним и структурным сходством с «антрацитовым» и «буроугольным» слоями корок приэкваториальной Пацифики. Максимальная толщина антрацитового слоя корок на гайоте Детройт достигает 102 мм (Михайлик и др., 2014), а гайоте Ханзей 53 мм. Толщина «буроугольных» слоёв железомарганцевых корок равняется на гайоте Ханзей ~55 мм, на гайоте Детройт 18-68 мм, а на гайоте Сьюзей — 71 мм. Наличие толстых железомарганцевых корок (до 112 мм в образце D13, Михайлик и др., 2014б) на гайотах северного звена Императорского хребта делает данный регион перспективным для

дальнейшего изучения железомарганцевых корок и геологического картирования рудных залежей.

4.1.3. Минеральный состав железомарганцевых корок.

Основным минералом железомарганцевых корок гайотов Императорского хребта, а также разломных зон является вернадит (рис. 4.4, 4.5).

10Å-е манганаты были установлен только в образцах разломных зон Рат и Стейлмейт (рис. 4.4.). В железомарганцевых образованиях Императорского хребта ранее были установлены 7Å и 10Å манганаты (Мельников, 1993; Михайлик и др., 2014; Karpoff et al., 1980; Mikhailik et al., 2019). В КМК гайота Детройт присутствие 10Å манганата выявлено в самом нижнем слое (Михайлик и др., 2014), который по морфологическим признакам близок образцу DR23-5 зоны разлома Рат.

Практически на всех дифрактограммах присутствуют отражения кварца и плагиоклазов. На некоторых присутствуют отражения глинистых минералов и аморфный горб, указывающий на примесь биогенного опала.

Отличительной особенностью антрацитового слоя гидрогенных железомарганцевых корок гайотов приэкваториальных областей Тихого океана является наличие в его составе фосфатов (франколит) в виде прожилков и интерстиций (Мельников, 2005). Однако образцы корок зон разломов и северных гайотов Императорского хребта фактически не содержат фосфатов. Исключение составляет образец железомарганцевой корки D13 с гайота Детройт, где в самой нижней части «антрацитового» слоя (толщиной ≈ 100 мм), был установлен франколит (Михайлик и др., 2014б). В «антрацитовых» гидрогенных КМК гайотов приэкваториальной области Тихого океана в поздний мел - эоценовых слоях повсеместно присутствуют фосфаты (франколит) в виде прожилков и включений (Мельников, 2005). Можно допустить возможное присутствие фосфатов и в корках расположенного южнее гайота Ханзей. Однако, здесь, обломок марганцевой корки DR70-9 был поднят без субстрата и, по видимому, не представляет всей толщины нижнего «антрацитового» слоя, характерного для гидрогенных океанических железомарганцевых корок.



Рис. 4.4. Дифрактограммы железомарганцевых корок зон разломов Амлия (DR2-2), Рат (DR23-5) и Стейлмейт (DR57-9/1, DR57-9/2, DR59-10/1, DR59-10/2, DR59-11/1, DR59-11/2)

DR2-2 – вернадит 2.44Å, 1.42Å; кварц 4.19Å, 3.29Å, 1.81Å, плагиоклаз 3.17Å. **DR23-5** – 10Å манганат 9.39Å, 4.88Å, 2.44Å, 1.42Å; кварц 4.21Å, 3.32Å, 2.27Å, 2.12Å, 1.97Å, 1.82Å, 1,66Å, 1.53Å, 1.34Å; плагиоклаз 4.01Å, 3.73Å, 3.64Å, 3.17Å, 2.93Å. **DR57-9/1** – вернадит 2.44Å, 1.42Å; кварц 4.21Å, 3.28Å, 1.69Å. **DR57-9/2** – 10Å манганат 9.48Å, 4.84Å, 2.44Å, 1.42Å; кварц 4.21Å, 3.32Å, 2.26Å, 2.12Å, 1.96Å, 1.81Å, 1.53Å, 1.34Å; плагиоклаз 4,01Å, 3.71Å, 3.17Å, 2.93Å. **DR59-10/1** - вернадит 2.44Å, 1.42Å; кварц 4.23Å, 3.33Å, 2.27Å, 2.12Å, 1.97Å, 1.82Å, 1.53Å, 1.34Å; плагиоклаз 3.73Å, 3,64Å, 3.17Å, 2.93Å. **DR59-10/2** – вернадит 2.44Å, 1.42Å; кварц 4.21Å, 3.32Å, 2.26Å, 2.12Å, 1.97Å, 1.82Å, 1.53Å, 1.34Å; плагиоклаз 3.73Å, 3,64Å, 3.17Å, 2.93Å. **DR59-10/2** – вернадит 2.44Å, 1.42Å; кварц 4.21Å, 3.32Å, 2.26Å, 2.12Å, 1.81Å, 1.53Å, 1.34Å; плагиоклаз 3.97Å, 3,71Å, 3.17Å. **DR59-11/1** – кварц 4.21Å, 3.32Å, 2.51Å, 2.44Å, 2.26Å, 2.12Å, 1.96Å, 1.81Å, 1.53Å, 1.36Å; плагиоклаз 4.01Å, 3,71Å, 3.17Å, 2.91Å. **DR59-11/2** – вернадит 2.44Å, 1.42Å; кварц 4.21Å, 3.32Å, 2.26Å, 2.12Å, 1.42Å; кварц 4.21Å, 3.32Å, 2.26Å, 2.12Å, 1.96Å, 1.81Å, 1.53Å, 1.36Å; плагиоклаз 4.01Å, 3,71Å, 3.17Å, 2.91Å



Рис. 4.5. Дифрактограммы железомарганцевых корок гайотов северного звена Императорского хребта: Детройт (DR65-6/1, DR65-6/2), Ханзей (DR70-9/1, DR70-9/2) и Сьюзей (DR74-3).

DR65-6/1 – вернадит 2.44Å, 1.42Å; кварц 4.21Å, 3.32Å, 2.26Å, 2.12Å, 1.81Å, 1.53Å, 1.36Å; плагиоклаз 4.01Å, 3,71Å, 3.17Å, 2.91Å. **DR65-6/2** – вернадит 2.44Å, 1.42Å; кварц 4.21Å, 3.32Å, 2.26Å, 1.81Å, 1.53Å, 1.36Å; плагиоклаз 3,71Å, 3.17Å, 2.91Å. **DR70-9/1** – вернадит 2.44Å, 1.42Å; кварц 4.21Å, 3.32Å, 2.26Å, 2.12Å, 1.81Å, 1.53Å, 1.36Å; плагиоклаз 4.01Å, 3,71Å, 3.17Å, 2.91Å. **DR70-9/2** – вернадит 2.44Å, 1.42Å; кварц 4.21Å, 3.32Å, 2.26Å, 2.21Å, 3.32Å, 1.81Å, 1.53Å, 1.71Å; плагиоклаз 3,71Å. **DR74-3** – вернадит 2.44Å, 1.42Å; кварц 4.21Å, 3.32Å, 2.26Å, 2.21Å, 1.81Å, 1.53Å, 1.36Å; плагиоклаз 4.01Å, 3,71Å, 3.17Å, 2.91Å

4.1.4. Химический состав железомарганцевых корок северной части Тихого океана.

Макроэлементы. Корки локальных разломов и гайотов северной Пацифики, имеют высокие содержания кремния (4.24-23.1%) и алюминия (0.77-5.38%), обусловленные присутствием, как алюмосиликатной примеси, так и кремниевой микрофауны (табл. 4.2). Содержания кальция умеренные (1.70-2.26%). Суммарное содержание железа и марганца находится в пределах 16.5 - 44.6%. Содержание Fe варьирует от 11.1 до 22.5%, а Mn от

2	Зоны разломов на северном окончании Тихоокеанской плиты Гайоты Императорского хребта												
Элемент	DR2-2	DR23-5	DR57-9/1	DR57-9/2	DR59-10/1	DR59-10/2	DR59-11/1	DR59-11/2	DR65-6/1	DR65-6/2	DR70-9/1	DR70-9/2	DR74-3
					Макр	оэлементы, 🖇	%						
Si	7.09	15.5	17.0	4.24	23.1	11.1	21.5	10.8	14.3	9.81	13.6	5.32	10.7
Al	1.49	3.82	3.84	0.77	5.38	2.03	4.63	2.02	2.95	1.87	2.82	0.87	2.39
Ca	2.09	2.23	1.89	2.26	2.23	1.70	2.07	1.84	1.70	1.85	1.77	2.15	1.91
Fe	18.4	11.8	11.1	22.2	12.6	19.7	16.2	20.0	20.2	22.5	21.2	21.5	21.2
K	0.61	0.96	1.07	0.42	0.93	0.60	0.75	0.56	0.76	0.50	0.71	0.43	0.67
Mg	1.01	1.33	1.44	0.99	1.23	0.90	1.10	0.93	0.99	0.95	1.00	0.96	1.07
Mn	21.2	15.8	14.4	22.4	3.87	15.8	4.06	16.2	10.2	15.0	10.3	21.8	13.9
Na	1.90	2.08	2.17	1.59	2.43	2.16	2.31	2.14	1.97	1.91	1.98	1.66	1.97
Р	0.26	0.16	0.12	0.32	0.13	0.30	0.19	0.31	0.31	0.36	0.33	0.33	0.35
Ti	1.14	0.58	0.42	0.99	0,37	0.58	0.47	0.64	0.64	0.76	0.65	0.82	0.64
ППП	15.2	10.5	9.99	16.5	6.56	13.2	6.48	12.7	11.3	12.8	11.1	15.8	12.7
Fe+Mn	39.6	27.6	25.5	44.6	16.47	35.5	20.26	36.2	30.4	37.5	31.5	43.3	35.1
Mn/Fe	1.15	1.34	1.29	1.01	0.31	0.80	0.25	0.81	0.51	0.67	0.48	1.01	0.66
(Fe+Mn)/Ti	34.7	47.6	60.7	45.1	44.5	61.2	43.1	56.6	47.5	49.3	48.5	52.8	54.8
					Рудны	е элементы, а	e/m						
Co	2829	1172	955	2126	404	1137	500	1176	1198	1291	1278	2490	1538
Ni	2774	3607	3259	2840	415	1233	226	1297	744	1582	799	3254	1371
Cu	1052	2596	1927	1004	270	742	284	637	351	472	498	1109	395
Zn	436	500	540	697	257	490	301	487	451	616	485	712	471
Pb	1322	585	385	1390	237	816	472	811	988	1304	1078	1903	1138
Мо	437	357	185	814	22.8	425	25.9	445	206	509	195	986	281
V	525	344	300	814	271	620	348	621	477	658	500	815	554
					Микр	оэлементы, г/	/m						
Li	4.64	22.6	37.1	1.94	11.8	8.00	9.69	5.62	7.83	4.34	6.84	2.27	7.91
Be	4.98	2.76	1.47	8.05	1.65	4.30	2.35	4.47	3.42	5.06	3.67	7.59	3.89
Sc	16.6	20.0	18.0	13.0	19.0	14.4	20.4	14.6	17.9	15.7	19.1	16.3	16.1
As	191	83.1	53.7	225	62.2	208	105	206	180	237	198	281	206
Rb	11.7	20.5	26.8	3.88	24.1	9.80	20.4	9.06	18.6	8.46	17.9	5.09	15.5
Sr	1316	833	652	1623	556	1221	659	1200	1075	1334	1084	1707	1212
Hf	14.6	8.86	5.39	12.8	5.30	10.0	7.42	10.1	11.8	11.9	12.3	12.5	9.68
Та	0.91	0.37	0.25	0.73	0.21	0.40	0.30	0.42	0.47	0.59	0.48	0.73	0.48
W	72.1	27.4	17.9	97.1	5.20	69.1	6.11	72.3	33.1	70.0	32.1	122	39.3
Tl	121	75.8	13.2	178	3.75	22.8	1.41	28.9	7.24	28.1	9.01	173	24.3
Th	118	36.5	20.9	24.0	15.8	40.1	27.7	41.2	50.5	32.3	58.4	29.8	62.3
U	10.7	5.36	3.09	11.99	2.05	9.37	3.16	9.48	7.41	9.90	7.44	13.0	8.97
Zr	890	545	322	907	340	765	496	756	735	850	796	1000	666
Nb	61.2	21.4	16.0	45.4	12.9	36.9	20.2	38.1	35.5	44.3	39.9	54.8	34.5
Те	17.27	5.97	3.72	20.75	2.51	9.84	4.84	10.3	9.55	12.7	11.1	15.28	11.1

Таблица 4.2. Химический состав железомарганцевых корок северной части Тихого океана

	Γ	Ірололжение	табл.	4.1
--	---	-------------	-------	-----

Ba	1676	1738	2020	2285	936	1811	812	1716	1338	1752	1320	2097	1259
	•	•	•	Pe	дкоземельны	е элементы и	иттрий, г/т				•	•	
Y	191	90.1	63.6	206	46.8	199	67.2	196	152	213	154	225	179
La	382	132	83.6	407	73.1	324	125	317	237	347	249	408	283
Ce	2655	958	342	1801	223	926	397	930	780	1131	890	1841	922
Pr	116	38.0	23.5	113	20.1	80.0	31.9	78.4	55.0	77.0	59.9	111	67.8
Nd	406	149	95.0	414	80.5	321	129	315	224	315	240	400	273
Sm	99.5	39.1	23.1	96.8	18.5	75.3	29.9	74.7	52.3	71.0	55.0	93.9	62.5
Eu	22.5	9.58	5.78	23.3	4.59	19.1	7.34	18.5	13.2	18.0	12.6	20.9	15.9
Gd	89.8	38.1	23.7	97.3	17.8	80.4	30.1	79.3	58.2	78.0	54.3	88.7	68.2
Tb	14.1	5.83	3.62	14.0	2.66	11.7	4.34	11.6	8.12	11.5	8.33	14.0	9.73
Dy	68.6	30.8	19.1	72.7	13.9	62.8	22.6	62.3	44.3	62.8	44.8	73.1	52.1
Но	12.1	5.35	3.53	13.4	2.49	11.5	3.95	11.5	8.14	11.8	8.25	13.5	9.70
Er	32.6	14.7	9.34	36.9	6.71	31.1	10.5	31.0	22.3	32.5	22.2	36.9	26.2
Tm	4.41	2.11	1.33	5.15	0.93	4.36	1.42	4.28	3.07	4.47	3.06	5.27	3.63
Yb	27.8	13.0	8.31	32.4	6.28	26.4	9.25	27.1	19.4	28.6	19.4	32.7	22.0
Lu	3.97	1.87	1.23	4.56	0.85	3.89	1.32	3.90	2.82	4.09	2.81	4.79	3.22
ΣΡ3Э	4125	1528	707	3338	518	2177	871	2161	1680	2406	1824	3369	1998
La/La*	0.62	0.85	0.92	0.75	0.92	1.02	1.01	1.03	1.12	1.19	1.05	0.74	1.06
Ce/Ce*	2.87	3.10	1.78	1.93	1.34	1.33	1.44	1.36	1.57	1.59	1.68	1.98	1.53
Eu/Eu*	1.12	1.16	1.16	1.13	1.19	1.15	1.15	1.13	1.11	1.13	1.08	1.08	1.14
Y/Ho _{sn}	0.56	0.60	0.63	0.54	0.66	0.61	0.60	0.60	0.66	0.64	0.66	0.59	0.65
ЛРЗЭ/ТРЗЭ	1.17	0.85	0.84	1.02	1.00	0.90	1.06	0.88	0.88	0.85	0.95	0.98	0.92

Аномалии: лантановая (La/La*=La_{sn}/($Pr_{sn}^*(Pr_{sn}/Nd_{sn})^2$ [106], цериевая Ce/Ce* = Ce_{sn}/(La_{sn}*0.5+Pr_{sn}*0.5) и европиевая Eu/Eu*(Eu/Eu*=Eu_{sn}/(Sm_{sn}*0.5+Gd_{sn}*0.5), где "sn" – это значения, нормированные относительно постархейского австралийского сланца (PAAS), по (McLennan, 1989).

3.87 до 22.4%. В пересчете на сухой материал, суммарное содержание Fe и Mn значительно выше и может достигать, например, в корке DR57-9/2 — 57-58 мас.%.

Наивысшее содержание кремния (21.5 и 23.1%) в железомарганцевых корках установлено для образцов DR59-10/1 и DR59-11/1, соответственно. Это обусловлено, повидимому, примесью аморфного биокремнезема (преимущественно диатомей) и значительным содержанием алюмосиликатного аллотигенного материала, поскольку в этих же пробах максимально и содержание алюминия (5.38 и 4.63%, соответственно).

Количество титана варьирует от 0.37 до 1.14%. Значительные потери при прокаливании объясняются преобладанием в составе корок водных оксигидроксидов марганца и железа. Все изученные нами образцы высокоширотных корок открытой части северной Пацифики характеризуются невысокими содержаниями фосфора (<0.36%), количество которого минимально в «антрацитовых» слоях корок DR57-9/1 (0.12%) и DR23-5 (0.16%) (табл. 4.1).

Отдельно приведем данные о распределении химических элементов по слоям в железомарганцевой корке гайота Детройт D13, так как этот образец представляет её полный разрез и характеризует изменения в строении, минеральном и химическом составе, произошедшие за длительное время роста корки. По разрезу были выбраны 7 интервалов опробования (табл. 4.3.). По общему химическому составу эта железомарганцевая корка близка к коркам, находимым на периферии ложа Тихого океана. Суммарное содержании Fe и Mn в корке D13 может достигать 41.9%, а общий состав корки в разных её срезах варьирует в пределах, в мас. %: 9.99–28.9 Mn; 13.1-31.3 Fe; 3.44-9.16 Si; 0.48-2.06 Al; 1.45-6.46 Ca; 0.91-1.79 Mg; 1.66-2.31 Na; 0.48-1.27 K; 0.40-2.5 P; 0.70-1.00 Ti.

Обращает внимание преобладание железа над марганцем в верхних 22 мм корки. Ниже в корке марганец преобладает над железом. В целом по корке D13, отношения средневзвешенных на толщины слоев содержаний марганца к железу составляет 1.24, а модуль (Fe+Mn)/Ti = 48, что характерно для гидрогенных корок. «Антрацитовые» слои корок северной части Тихого океана отличаются от «буроугольных» существенным преобладанием марганца над железом и повышенной концентрацией в них ценных рудных элементов.

Рудные элементы. Такие элементы, как Со, Сu, Ni, и Mo (Hein, Koschinsky, 2003), имеют наиболее высокие значения коэффициента накопления в ЖМО продуктивных приэкваториальных областей Тихого океана и рассматриваются как наиболее ценные металлы железомарганцевых корок (Koschinsky, Hein, 2003).

166

Элемент	D13-1	D13-2	D13-3	D13-4	D13-5	D13-6	D13-7
			Макроэлем	енты %		I	I
Si	3.83	7.24	4.92	4.13	4.76	4.11	9.16
Al	1.55	1.73	0.82	0.48	0.79	0.89	2.06
Ca	1.45	2.19	2.33	2.37	2.39	2.82	6.46
Fe	31.2	21.4	23.7	20.5	22.7	16.5	13.0
K	0.55	0.7	0.55	0.48	0.53	0.72	1.27
Mg	0.91	1.01	0.98	1.05	1.00	1.03	1.79
Mn	9.99	18.4	21.8	24.0	22.0	27.7	18.2
Na	1.66	2.09	2.00	2.08	1.99	2	1.99
Р	0.51	0.43	0.44	0.46	0.44	0.41	2.25
Ti	0.95	0.70	0.93	0.77	1.00	0.95	0.72
Mn/Fe	0.32	0.86	0.92	1.16	1.57	1.67	1.43
(Fe+Mn)/Ti	43.4	56.9	48.9	57.8	44.7	46.5	43.3
			Рудные элем	енты. г/т			
V	748	638	779	758	770	626	339
Со	2668	2887	2937	3031	2845	4228	1647
Cu	117	362	384	398	415	1372	730
Ni	803	1504	2507	3260	2727	4067	4293
Pb	1692	1135	1548	1713	1858	1439	459
Мо	174	625	757	616	823	626	358
Zn	561	482	658	610	630	622	724
			Микроэлем	енты г/т			
Zr	967	613	690	649	519	629	228
Li	5.73	6.64	7.76	3.53	1.9	8.8	70.8
Be	5.5	4.9	6.2	5.28	5.7	6.2	2.7
Sc	21.1	13	12	10	7.9	9.2	20.3
Cr	298	83	12	88	5	7	115
Rb	10.2	12.8	5.98	4.54	5.3	6.6	22.1
Nb	73	46	59	41	52	83	58
Ва	1797	1978	2053	1735	2373	2530	2298
Sr	1216	1548	1727	1757	1892	1763	933
Cd	2.8	4	4.8	4.07	5.4	5.6	7.3
Cs	0.5	0.7	0.3	0.21	0.1	0.2	0.9
Hf	20.3	10.9	10.9	6.7	7.2	12.1	3.9
Та	0.4	0.3	0.4	0.32	0.4	0.6	0.9
W	27	87	124	127	163	145	63
Tl	10	27	64	46	51	40	31
Th	71.9	48.1	24.9	23	19.6	24.4	14.7
U	11.3	14.8	17.7	16	17.4	17.5	8.5
	1	Редкозем	ельные элем	енты и иттр	ий. г/т	ſ	ſ
La	346	347	416	361	372	322	376
Ce	1562	1116	1579	1350	2472	2415	709

Таблица 4.3. Послойный химический состав железомарганцевой корки D13, гайот Детройт, Императорский хребет.

					1		
Pr	84	79	89	82	93	76	87
Nd	354	335	382	357	383	311	386
Sm	76	76	86	77	88	71	87
Eu	18	19	21	19	21	17	22
Gd	80	85	102	85	95	83	102
Tb	10	12	13	13	12	10	14
Dy	56	73	80	71	72	61	85
Y	168	229	267	223	214	207	551
Но	10	14	16	14	14	12	17
Er	28	40	44	40	39	35	49
Tm	3.8	5.5	6.3	5.6	5.9	5.15	6.7
Yb	25.3	36.8	42.7	38	37.9	34.5	44
Lu	3.8	5.3	6.4	5.6	5.5	5.1	6.7
ΣРЗЭ+Ү	2825	2473	3108	2741	3924	3664	2542
La/La*	1.15	1.24	1.35	1.31	1.06	1.11	1.33
Y/Ho	16.8	16.4	16.7	15.9	15.3	17.3	32.4
Ce/Ce*	2.11	1.56	1.89	1.81	3.06	3.56	0.90
Eu/Eu*	1.08	1.10	1.04	1.10	1.07	1.03	1.08
Y/Ho*	0.59	0.58	0.59	0.56	0.54	0.61	1.15
ЛРЗЭ/ТРЗЭ	1.04	0.70	0.69	0.71	0.77	0.71	0.63

Продолжение таблицы 4.3

Примечание: D13-1 соответствует интервалу опробования 0-5 мм; D13-2 – 5-18 мм; D13-3 – 18-22 мм; D13-4 – 22-38 мм; D13-5 – 38-58 мм; D13-6 – 58-103 мм; D13-7 – 103-120 мм по Михайлик и др., 2014

Содержание кобальта в корках открытой части севера Тихого океана изменяется в пределах от 404 до 2829 г/т (табл. 4.2). Верхние, железистые слои корок, имеющие бурый окрас, содержат большое количество разбавляющей обломочной примеси кварца и плагиоклаза и умеренные содержания кобальта (от 955 до 1538 г/т). Минимальные значения Со отмечены в верхних бурых слоях корок зоны разлома Стейлмейт, в пробах DR59-10/1 (404 г/т) и DR59-11/1 (500 г/т), имеющих низкие содержания марганца и высокие содержаниями кремния и алюминия. Содержание Со в них сопоставимо с таковым в гидротермальных корках подводного вулкана 7.14 в Курильской островной дуге (697 г/т в обр. В17-43/1, и 534 г/т в обр. В17-43/2 (табл. 3.10). А наиболее высокие содержания Со (более 0.2%) установлены в черных «антрацитовых» слоях корок разломных зон Стейлмейт (обр. DR57-9/2, - 2829 г/т), Амлия (обр. DR2-2 - 2892 г/т) и гайота Ханзей (обр. DR70-9/2 - 2490 г/т) (табл. 4.2). Содержание Со более 0.2% установлено во всех пробах корки D13 с гайота Детройт, за исключением самого нижнего слоя, обогащенного фосфором (табл. 4.3). Содержание типовых рудных элементов в этой корке максимально на интервале её разреза 58-103 мм: Cu – 1372 г/т, Ni – 4067г/т и Co – 4228 г/т, что в сумме составляет 0,97%, а вместе с молибденом — более 1%. Такие значения вполне сравнимы с содержаниями этих металлов в кобальт-марганцевых корках гайотов тропических широтных Тихого океана. В самом нижнем интервале (103-120 мм) корки D13 обращает внимание высокое содержание фосфора (2.25%), что связано с присутствием линз и прожилков франколита, установленного рентгенодифрактометрическим методом (Михайлик и др., 2014б). Во всех остальных интервалах опробования оно не превышает 0.51% (табл. 4.3).

При одинаковом минеральном составе (вернадит), содержание кобальта в гидрогенных корках северной Пацифики, в целом, в два-три раза ниже, чем в корках гайотов Магеллановых гор, в которых оно составляет, в среднем, 0.67% (Hein et al., 2013), а местами превышает 1% (Андреев и др., 2008).

Содержание никеля в корках открытой части Тихого океана (зонах разломов) варьирует от 226 до 4293 г/т (табл. 4.1, 4.2). В большинстве случаев, это меньше, чем в кобальтмарганцевых корках приэкваториальных областей Тихого океана, где средние содержания Ni составляют ~5500 г/т (по Андреев и др., 2008 или 4216 г/т по Hein et al., 2013). Однако, в некоторых местах, как на гайоте Детройт, они могут достигать таких значений (табл. 4.3, образец D13, интервал 58-103 мм). Наибольшие содержания Ni и в корках северных широт Тихого океана наблюдаются в высокомарганцовистых «антрацитовых» слоях корок, а самые низкие — в молодых слоях корок, содержащих большее количество разбавляющей аллотигенной примеси. Антрацитовые слои корок могут содержать меди более 1000 г/т, что сближает их с корками гайотов тропических широт Тихого океана (Cu \approx 1200 г/т) (Андреев и др., 2008). Максимальное содержание меди (2596 г/т), установлено в образце железомарганцевой корки разломной зоны Рат (табл. 4.2). В остальных изученных образцах корок этой части океана её концентрация ниже (от 117 до 1927 г/т).

Хотя подавляющее большинство изученных корок северной части Тихого океана сложены основным минералом гидрогенных корок — вернадитом, часть из них, на классификационной диаграмме Бонатти попадает в область гидротермальных образований (рис. 4.6).

Это объясняется тем, что концентрация рудных элементов в железомарганцевых корках происходила на стадии седиментации и, в значительной мере, зависела от скорости роста и времени сорбции металлов из морских вод, а не от последующих стадий минеральных преобразований. Сравнительно низкие содержания Со, Ni и Cu в гидрогенных корках северных широт рассматриваются как следствие их ускоренного (в два-три раза) роста, которое связывается с дополнительными поставками Fe и Mn с суши и из близлежащих гидротермальных источников.

169



Рис.4.6. Составы железомарганцевых корок северной части Тихого океана на генетической диаграмме Е. Бонатти и др. (Bonatti et al., 1972) 1 – корки северной Пацифики (данные табл 4.1. и 4.2); 2 – средний состав гидрогенных корок Тихого океана (Батурин. 1993; Кобальтбогатые..., 2002; Hein et al., 2013); 3 – средний состав гидротермальных корок Японского моря (Михайлик и др., 2014а).

Наибольшее накопление Zn (724 г/т) также установлено в антрацитовых корках открытой части северной Пацифики. В остальных образцах содержание этого металла изменяется в пределах от 257 г/т до 616 г/т (табл. 4.2, 4.3). Нижние слои корок больше обогащены цинком, чем верхние. Содержание свинца в корках северной Пацифики варьирует в пределах 237-1692 г/т (табл. 4.2, 4.3), с максимумом в антрацитовом слое корки гайота Ханзей (проба DR70-9/2, Pb = 1903 г/т), что согласуется с ранее полученными данными по содержанию свинца в корках соседнего гайота Детройт (Михайлик и др., 2014б). Это выше, чем его содержание в аналогичных корках субтропических районов Пацифики. Слои корок с высоким содержанием аллотигенного алюмосиликатного вещества отличаются минимальным содержанием свинца. Высокие содержания молибдена и ванадия, как и большинства рудных элементов, отмечается в антрацитовых слоях и составляет максимум 986 и 815 г/т, соответственно (табл. 4.2, 4.3). Наши результаты и данные других исследователей (Hein et al., 2012; 2013) позволяют заключить, что с увеличением географической широты содержание Мо в железомарганцевых корках гайотов возрастает. Но в арктическом секторе Мирового океана его содержание значительно снижается, примерно в пять раз (Hein et al., 2017; Konstantinova et al., 2018). Здесь, аллотигенное вещество является разбавителем, снижающим содержание как Мо, так и V в корках.

Микроэлементы. Из микроэлементов, следует выделить скандий, концентрации которого в корках открытой части северной Пацифики изменяются в пределах 7.9 - 20.4 г/т (табл. 4.2, 4.3). Это выше, чем в корках района «Перспективной зоны коркового оруденения» (в

английской литературе "Prime Crusts Zone" - PCZ) (7 г/т, по Hein et al., 2013) и сопоставимо с корками субтропической Пацифики (11.7 г/т, по Hein et al., 2012). Максимальными концентрациями скандия (до 62 г/т, в среднем, 47 г/т) отличаются железомарганцевые корки Северного Ледовитого океана (Hein et al., 2017), содержащие значительное количество гидроксидов железа, и большой объем терригеной примеси, которые являются концентраторами Sc (до 35%), а также Rb. В изученных нами корках северной части Тихого океана содержание Sc (и Rb) также максимально в корках с высоким содержанием Al (см. табл. 4.2).

Литий представляет один из микроэлементов, повышенные концентрации которого характерны для гидротермальных ЖМО (Батурин, 1993). Высокие концентрации этого элемента (200-300 г/т) встречаются и в диагенетических железомарганцевых конкрециях (Hein, Koschinsky, 2014). Повышенная концентрация этого элемента в корках северной Пацифики установлена в образцах, где присутствует 10Å марганцевая фаза, что может указывать на участие как гидротермальных, так и диагенетических процессов в накоплении лития в корках.

Содержание остальных микроэлементов (табл. 4.2, 4.3) в корках открытой части северной Паифики в целом соответствует уровню их накопления в гидрогенных ЖМО различных районов Мроовго океана.

Редкоземельные элементы и иттрий. Содержание РЗЭ в гидрогенных корках северной Пацифики значительно варьируют, суммарно, от 518 до 4125 г/т (табл. 4.1, 4.2). В целом, их содержание ниже, чем в корках субтропических областей, где сумма РЗЭ, в среднем, составляет 5100 г/т, (Hein et al., 2012), но сравнимо с районом продуктивных залежей, где сумма РЗЭ, в среднем, равна 2232 г/т (Hein et al., 2013). Наименьшее содержание редких земель установлено в железомарганцевых корках арктических морей (в среднем, 1811 г/т, по Hein et al., 2017). Однако, и здесь встречаются довольно высокие значение суммы РЗЭ, достигающие 3927 г/т.

На рис. 4.7 приведены нормализованные на сланец (PAAS) концентрации РЗЭ в гидрогенных корках северной Пацифики. Графики показывают сходное распределение РЗЭ во всех образцах, с характерной для гидрогенных образований (Дубинин 2006; Bau et al., 2014) положительной цериевой и отрицательной иттриевой аномалиями. Исключение составляет проба нижней части корки D13 с гайота Детройт с высокой концентрацией фосфора, в которой эти аномалии противоположно направлены (рис. 4.7).



Рис. 4.7. Распределение нормализованных на сланец (PAAS) составов редкоземельных элементов и иттрия в железомарганцевых корках северной части Тихого океана.

Отрицательная цериевая аномалия является показателем восстановительных условий и обычно наблюдается в диагенетических ЖМ-конкрециях, а также в гидротермальных ЖМО (Дубинин, 2006; Bau et al., 2014). Положительная иттриевая аномалия, также характерна для гидротермальных ЖМО (Bau et al., 1996; 2014). На диаграммах зависимости цериевой аномалии от содержания Nd и от отношения Y_{sn}/Ho_{sn}, этот образец корки (проба D13-7) располагается ниже поля гидрогенных ЖМО, ближе к полю гидротермальных, что свидетельствует либо в пользу поступления вещества из этих двух источников, либо о его перераспределении в диагенезе. Как видно на классификационной диаграмме М. Бау с соавторами (Bau et al., 2014), данный образец тяготеет как к полю диагенетических (рис. 4.8a), так и гидротермальных образований (рис. 4.86). Таким образом, одновременное наличие отрицательной цериевой и положительной иттриевой аномалий в образце D13-7 могло свидетельствовать об участии гидротерм в накоплении редких земель и формирование нижнего слоя железомарганцевой корки D13. С другой стороны, общая сумма P3Э в пробе D13-7 составляет 2542 г/т, что выше его среднего содержания в гидрогенных корках ПЗКО, но значительно выше, чем в гидротермальных ЖМО, в которых их общее количество обычно не превышает 100 г/т (Дубинин, 2006). Отметим, что сходные по составу фосфатизированые слои нижних слоев «антрацитовых» корок (слой I-1, P – 3.02%; слой I-2, P – 4.25%), в КМК Магеллановых гор уверенно располагаются в поле гидрогенных образований (Мельников, Плетнев, 2009). Сравнительно высокое содержание РЗЭ также установлено в гидротермальногидрогенных железомарганцевых корках Центрально-Индийского хребта. Там, изучавшие их авторы, связывают отрицательную цериевую аномалию с гидротермальным источником вещества (Kuhn et al., 1998).

Таким образом, можно заключить, что нижние слои корок на гайоте Детройт отлагались при затухании эксгалятивно-гидротермальной деятельности, когда в осадок поступало как гидротермальное, так и гидрогенное вещество, сменившееся позднее накоплением железа и марганца из одного гидрогенного источника. Вышележащие слои корки D13 (пробы D13-6 и D13-5) имеют в своем составе обычные для гидрогенных корок высокие значения цериевой аномалии, которые равны 3.56 и 3.06, соответственно.

Величины лантановой аномалии (лантановая аномалия, $La/La^* = La_{sn}/(Pr_{sn}^*(Pr_{sn}/Nd_{sn})^2)$, (Li et al., 2019), во всех железомарганцевых корках открытой части океана имеют значения меньшие единицы или близкие к 1 (табл. 4.1). Исключение составляют железомарагнцевые корки с гайота Детройт, где La/La* = 1.06 – 1.35 (табл. 4.2, 4.3.). В железомарганцевых корках тропической зоны Тихого океана La/La*=1.52, (Hein rt al., 2013), а в субтропической. La/La* =1.56, (Hein et al., 2012). Уменьшение концентрации лантана в аутигенных карбонатах сипов рассматривается как признак истощения легких РЗЭ (Bayon et al., 2020), обусловленного использованием РЗЭ, в первую очередь, La, микробиальным сообществом при аэробном окислении метана (Shiller et al., 2017; Wang et al., 2019). Подобное поступление метана из осадков высоко биопродуктивных зон северной Пацифики также могли стимулировать развитие бактерий, использующих легкие РЗЭ при своём метаболизме, чем можно объяснить различия лантановой аномалии в корках тропических областей и северной части Тихого океана. Также добавим, что минимальным значением лантановой аномалии в гидрогенных корках северной Пацифики характеризуются образцы, содержащие наименьшее количество аллотигенной примеси. Образцы DR59-10/1 и DR59-11/1, с высоким содержанием алюмосиликатного материала имеют величины лантановой аномалии 0.92 и 1.01, соответственно (табл. 4.2). Поэтому маловероятно, что значение La/La* определялось содержанием аллотигенной примси в железомарганцевых корках. Здесь, скорее всего, ключевую роль играло географическое место формирования ЖМО и их скорости роста. Островодужные гидротермальные корки имеют значения лантановой аномалии в пределах 1.13-1.57. Ранее отмечено, что гидротермальные ЖМО, имеющие высокие концентрации кобальта (Со 22 317 г/т, Мп – 44.7%, Fe – 3.49%), обогащены лантаном (La/La* =2.22) (Pelleter et al., 2017).



Рис. 4.8. Отношение величины цериевой аномалии к содержанию Nd (a) и к нормированных к PAAS содержаний Y к Ho (б) в железомарганцевых корках северной Пацифики.

Таким образом, гидрогенные железомарганцевые корки тропических, субтропических областей Тихого океана, Арктики и северной Пацифики имеют близкое распределение нормализованных по сланцу (PAAS) РЗЭ. Однако, существуют некоторые различия. Корки субтропических областей в большей степени обогащены церием (Hein et al., 2012), по сравнению с другими регионами Тихого океана. Минимальное значение содержания церия установлено в железомарганцевых корках Арктики (Hein et al., 2017), что может отражать дефицит этого элемента в морской воде данного региона. Воды северных акваторий Тихого океана обогащены взвешенным алеврито-глинистым веществом терригенного происхождения (Лисицын, 1994), обладающим значительной сорбционной ёмкостью (Дубинин, 2006, Coppin et al., 2002). Оно может также поглощать растворенный в морской воде церий. Показано, что в железомарганцевх корках северной Пацифики около 25% всех РЗЭ, связаны с пелитовой составляющей (Ханчук и др., 2015), а доля церия поглощенного взвешенным веществом, достигает 31% (Alibo, Nozaki, 1999).

Для гидрогенных морских ЖМО величина иттриевой аномалии, выраженная отношением Y_{sn}/Ho_{sn}, по данным М. Бау (М. Bau) с соавторами (2014), изменяется в пределах 0.61-0.91. Значения этого показателя в большинстве гидрогенных корок северной Пацифики укладывается в эти пределы. В «антрацитовых» слоях корок этот показатель немного ниже (0.54-0.59), за исключением фосфатизированного слоя корки D13, с гайота Детройт, где Y_{sn}/Ho_{sn} = 1.15. Пониженные значения величины Y_{sn}/Ho_{sn} в корках северной Пацифики может быть

^{1 –} железомарганцевые корки северной Пацифики (табл. 4.1 и 4.2); 2 – Высокофосфористый образец D13-7 с гайота Детройт; КМК Магеллановых гор (по: Мельников, Плетнев, 2009): 3 – слой I-1; 4 – слой I-2; 5 – слой II; 6 – слой III.

связано с более интенсивным фракционированием Но и Y в водах северной Пацифики. Причиной могло служить преимущественное осаждение Но на взвешенных коллоидных частицах Fe-Mn-оксигидроксидов, и меньшей устойчивостью комплексных соединений Но в морской воде, в сравнении с соединениями Y (Константинова и др., 2021; Bau et al., 1995). В гидротермальных марганцевых образованиях отношение $Y_{sn}/Ho_{sn} > 1$ (Bau et al., 2014). Как говорилось выше, нижний фосфатизированый слой корки D13 подвергся гидротермальному влиянию, что может объяснять и более высокие значения иттриевой аномалии (Y_{sn}/Ho_{sn}) в этом образце, от 1.06 до 1.35 (табл. 4.3). Нижние фосфатизированые слои гидрогенных корок Магеллановых гор Тихого океана (слои I-1 и I-2) имеют более низкие значения Y_{sn}/Ho_{sn} равные 0.95 и 1.05, а «пористый» (слой II) и «буроугольный» (слой III) имеют еще более низкие величины – 0.78 и 0.58, соответственно (Мельников, Плетнев, 2009).

Положительная европиевая аномалия (Eu/Eu* > 1) в ЖМО рассматривается как признак гидротермального источника (Дубинин, 2006; Bau 1991; Bau et al., 2014). Средние величины этой аномалии для корок тропической и субтропической областей Тихого океана составляют 1.05 (Hein et al., 2013) и 1.03 (Hein et al., 2012), соответственно. По данным М.Е. Мельникова и С.П. Плетнева (2009) величины европиевой аномалии по разрезу корок Магеллановых гор изменяются в пределах 0.88 – 0.98. Это указывает на квазисланцевое распределение европия и фактического отсутствия его фракционирования относительно соседних редких земель. Состав РЗЭ корок северной Пацифики отличается более высоким средним значением Eu/Eu* (1.11), который изменяется в пределах 1.03 – 1.19 (табл. 4.2 и 4.3). Формирование европиевой аномалии (восстановление Eu) может происходить в иловой воде морских осадков (диагенез) в анаэробных условиях и при повышенных температурах (гидротермальный процесс) (Sverjensky, 1984; Freslon et al., 2014). Следовательно, за счет интенсивной поставки органического вещества, которым богаты воды северной Пацифики, на поверхности корок, в результате его разложения, возникают условия благоприятные для восстановления европия. Так в гидрогенных корках центральной части Охотского моря, формирующихся в отсутствии гидротермального влияния, величина Eu/Eu* составляет в среднем 1.21 (Михайлик и др., 2009)

Таким образом, составы РЗЭ изученных корок дополняют сведения об условиях формирования железомарганцевых корок северной Пацифики, которые позволяют более точно установить их природу. Наличие положительной европиевой аномалии в гидрогенных корках высоких широт, сопоставимой с Eu/Eu* гидротермальных образований, могут свидетельствовать об участии органического вещества в формировании валовых составов РЗЭ, а также о значительном микробиальном вкладе при росте гидрогенных ЖМО.

Итоги изучения. Проведенное комплексное изучение железомарганцевых корок в пределах гайотов северной Пацифики, а также разломных зон увеличивает площадь распространения железомарганцевой минерализации и является основанием для наращивания объема работ по изучению этого комплексного вида сырья в пределах данного региона. Особенностью строения железомарганцевых корок северных областей является отсутствие пористого слоя, который повсеместно распространен в корках тропических областей Тихого океана. Это указывает на различные условия формирования корок в миоцене в пределах разных широт Тихого океана, так как в настоящее время повсеместно по океану происходит рост буроугольного слоя.

При едином минеральном составе гидрогенных корок наблюдается вариация в накоплении химических элементов. Это связано с различиями скоростей роста корок в разных областях Тихого океана. По нашему мнению, одним из факторов влияющим на скорость роста гидрогенных корок является первичная продуктивность поверхностных вод, которая является причиной увеличения поставки С_{орг}, являющегося катализатором для микробиологического сообщества, участвующего в минералообразовании (Zemskaya et al., 2022).

По содержанию кобальта большая часть изученных образцов гидрогенных корок северной Пацифики не соответствуют кобальтбогатому типу, распространенному в ПЗКО. Однако, они в той или иной мере обогащены либо имеют близкие концентрации других стратегических элементов, в сравнении с рудами тропических областей Тихого океана. Это позволяет рассматривать железомарганцевые корки северной Пацифики как потенциально экономически значимые.

Обогащение железомарганцевых корок разного генезиса одним из элементов (Ni, Mo), может быть следствием, как гидротермального привноса, так и признаком активного участия микробиоты в их образовании. Ключевым моментом в разделении процессов накопления химических элементов в корках является минеральный состав. Истощение лантаном гидрогенных корок также может являться отражением активного участия микроорганизмов в железомарганцевой минерализации.

Глубины формирования определяют индивидуальные геохимические характеристики различных типов ЖМО (Андреев, 1994). Полученные данные свидетельствуют о том, что на этой огромной площади в широком интервале глубин формировались железомарганцевые корки, которые характеризуются относительно выдержанным средним составом. Изученные нами высокоширотные ЖМО Пацифики не полностью подчиняются законам вертикальной гидрохимической стратификации водной толщи, разработанной для приэкваториальной части Тихого океана. Неизменным остается уменьшение концентрации кобальта с глубиной, а увеличение содержание меди и никеля на больших глубинах в данном регионе Пацифики не прослеживается. Данное наблюдение согласуется с выводом, полученным Д. Меро (1969), который гласит, что «..несмотря на различие в химическом составе отдельных слоев в образцах ЖМО, их средний химический состав характеризуется выдержанностью на огромной площади».

Морфология и структурно-текстурные черты многих образцов железомарганцевых корок открытой северной части Тихого океана, указывают на процессы разрушения длительно накапливавшихся на подводных горах корковых залежей, что может приводить как к рассеиванию, так и к аккумуляции железомарганцевых обломков. Примером последнего может служить железомарганцевая россыпь на гайоте Йомей, характеризуемая ниже.

4.2. Железомарганцевая россыпь гайота Йомей.

4.2.1. Геологическое положение.

Гайот Йомей расположен в центральной части Императорского хребта и представляет вулканическую постройку конусовидной формы, находящуюся на едином цоколе с расположенным южнее гайотом Нинтоку. Основание гайота Йомей, в контурах изобаты 3500 м, составляет 80х65 км. Минимальная батиметрическая отметка вершины гайота находится на глубине 891 м ниже поверхности моря. Гайот имеет крутые южные и пологие северные склоны и хорошо выраженные отроги северо-западного и северо-восточного простирания (рис. 4.9). Поперечные размеры вершины по изобате 1500 м составляет 40х30 км. Вершинная поверхность осложнена абразионными останцами, террасами, мелкими холмами и впадинами. По данным НСП, вершинная поверхность и большая часть склонов, вплоть до их сочленения с цоколем основания, лишена осадков (разрешение метода НСП - 2 м) (рис. 4.10). Это также подтверждено результатами фотопрофилирования, показывающего повсеместные выходы коренных пород. В тоже время, сейсмопрофилированием установлен ряд локальных осадочных тел, заполняющих отрицательные формы рельефа в вершинных и привершинных областях (Initial reports..., 1980; Мельников, 1993). Осадки, заполняющие отрицательные формы рельефа, в основном, представлены известковыми фораминиферовыми и полимиктовыми песками. Мощность осадков залегающих на цокольном основании и в нижней части склонов гайота, резко возрастает параллельно с возрастанием глубины океана. Отсутствие осадков на вершине гайота, вероятно, было обусловлено значительной гидродинамической активностью привершинных придонных вод. Это подтверждается гладкой полированной поверхностью вулканических пород, обнажающихся на вершине, наклонным однонаправленным расположением фильтрующих гидробионтов и гранулометрическим составом осадков в западинах рельефа.



Рис. 4.9. Местоположение подводных структур с железозомарганцевой минерализацией в с-з Пацифике (а) и батиметрия гайота Йомей (б) (<u>http://earthref.org</u>), а также положение станций глубоководного бурения DSDP LEG 55 (431 и 431А). ГЙ – гайот Йомей, ГД – гайот Детройт, ГГ – гайот Говорова ГС – гайот Seth, ГЗ – гайот Зубова, КД – котловина Дерюгина, ТК – трог Кашеварова, ХЗ – хребет Зонне, ВБ – вулкан Беляевского.

4.2.2. Характеристика россыпи.

В северо-восточной части вершины гайота Йомей выявлена не литифицированная толща осадков. Она была вскрыта на глубину до 17 м от поверхности дна двумя скважинами DSDP (431 и 431А) в 55-м рейсе НИС «Гломар Челленджер», где верхние 8,5 м сложены чернвм гравием, состочщим на 80-90% из обломков ЖМО.. В оставшейся части керна до забоя количество обломков ЖМО резко снижается до 20% (Initial reports..., 1977, Мельников и др., 1993).

Вскрытые в обеих скважинах рудные обломки имеют размеры от 1 до 27 мм. От поверхности дна к забою скважин средний размер обломков постепенно увеличивается от 4 до 14 мм. По гранулометрическому составу рудная залежь является песчано-мелкощебневодресвяной. В поднятых образцах пород железомарганцевых микроконкреций встречено не было. Однако в небольшом количестве обломки ЖМО имеют на поверхности глобулы соразмерные с микроконкрециями. Обломки ЖМО остроугольные, крайне редко – слабоокатанные. Большинство (85% от количества) их плотные, массивные либо тонкослойчатые с антрацитовым блеском. Оставшаяся часть отличается матовым блеском.



Рис.4.10. Мощность осадочного чехла (а) и распространение ЖМО (б) на гайоте Йомей (Мельников и др., 1993; Мельников, 1993).

1 – выход акустического фундамента, 2 – площадь распространения ЖМО, 3 – зона максимальных плотностей залегания рудных образований, 4 – профили НСП, 5 – станции, выполненные дночерпателем в комплексе с фотографированием и их номера, 6 – станции драгирования и их номера, 7 – скважины глубоководного бурения DSDP, 8 – изопахиты (м), 9 – изобаты (м), 10 – отрицательные формы рельефа, заполненные осадком.

4.2.3. Минеральный и химический состав обломков ЖМО россыпи.

Минералы. Для проведения минералого-геохимических исследований обломков ЖМО были отобрано 13 образцов из различных интервалов, характеризующих разрез скважин с наибольшим содержанием железомарганцевого обломочного вещества (рис. 4.11). Рентгенографическое исследование показывает, что обломки ЖМО имеют как вернадитовый состав, что указывает на первично гидрогенный источник марганцевого материала образцов, так и ассоциацию 10Å-ых и 7Å-ых манганатов, свидетельствующих в пользу гидротермального или диагенетического происхождения исходного вещества. Присутсвие такого набора минералов согласуется с результатами предыдущих исследователей (Мельников и др., 1993; Karpoff et al., 1980)


Рис. 4.11. Интервалы опробования керна скважин 431 и 431A DSDP.

Валовый химический состав обломков ЖМ-корок. По содержанию Mn и Fe, а также Co, Ni и Cu на тройной диаграмме Э. Бонатти (рис. 4.12) обломки ЖМО располагаются в поле гидрогенных образований. Две пробы, которые наличием в своем составе 10Å и 7Åх манганатов располагаются немного в стороне. Эти образцы (EM-12 и EM-20) характеризуются относительно других проб более высоким значением марганцевого модуля, повышенными концентрациями Si, Mn, K, Mg, Li, Cr, Sb, Ba, и, кроме того, меньшим количеством Fe, Ti, P, Be, Se, Sr, Zr, Mo, Nb, Ta, Hf, Tl, Pd, Th, U и суммы редкоземельных элементов и иттрия (REY). Остальные элементы такие как Al, Ca, Sc, V и W имеют близкие концентрации. Для выяснения различий в накоплении элементов и, следовательно, установления генезиса диссонирующих проб нами детально изучены две пробы, отобранные из интервалов EM-5 скважины 431 DSDP и EM-12 скважины 431A DSDP, которые в своем составе имеют резкие отличия и были проанализированы повторно. Полученные повторные результаты по концентрации элементов имеют небольшие расхождения с ранее выполненными в небольших пределах.

Результаты химического анализа этих двух проб (ЕМ-5* и ЕМ-12*) в сравнении с данными по концентрации элементов в Fe-Mn корках гайотов Детройт (Императорский хребет), МЖ-33 (Маршалловы острова), Говорова (Магеллановы горы), Сет (Маркус-Уэйк горы), а также подводных гор трога Кашеварова и хребта Зонне (Охотское море), вулкана Беляевского (Японское море), и, кроме того, ЖМК котловины Перу представлены в табл. 4.5.

Количество Mn и Fe в пробе EM-05* гайота Йомей составляет 28.9% и 15.6%, а в EM-12* – 34.9% и 8.76%, соответственно. Следует отметить, что макросостав пробы EM-05* близок

ранне-среднемиоценовому слою КМК гайота Детройт (Михайлик и др., 2014б), а ЕМ-12* коркам трога Кашеварова и конкрециям котловины Перу, рост которых происходит в обстановке высокой биопродуктивности поверхностных вод. По остальным макроэлементам также наблюдается близость величин концентраций между этими тремя регионами. Исключение составляют более высокие концентрации Si и Al в корках трога Кашеварова, которое обусловлено их накоплением в условиях приконтинентального литогенеза, характеризующегося интенсивной поставкой литогенного материала.

Концентрации Li в пробе EM-12* (19.5 г/т) выше, чем в гидрогенных корках Тихого океана (1.41-4.05 г/т), но близко гидрогенным коркам трога Кашеварова (30 г/т). Диагенетические и гидротермальные разности содержат сотни г/т этого элемента. Количество кобальта, индикатора гидрогенности ЖМО, в пробе EM-12* (4654 г/т) примерно на 1000 г/т выше, чем в EM-05* (3708 г/т), Такие концентрации Со отвечают гидрогенному железомарганцевому рудогенезу открытых частей Мирового океана. Диагенетические, гидротермальные и окраинноморские гидрогенные ЖМО характеризуются более низкими концентрациями этого элемента. По содержанию никеля и меди изученные нами две пробы также тяготеют к гидрогенным коркам гайотов (табл. 3).

Распределение титульных элементов отражено на диаграмме Э. Бонатти (рис. 4.13) из которой отчетливо видно, что проба EM-12* расположена вблизи гидрогенных Fe-Mn корок Охотского моря, являющегося одним из самых биопродуктивных окраинных морей. Конкреции котловины Перу расположены немного выше, за счет более высоких концентраций меди и никеля.



Рис. 4.12. Состав обломков железомарганцевых корок гайота Йомей из керна скважин 431 и 431A DSDP на генетической диаграмме Е. Бонатти и др. (Bonatti et al., 1977).

1 – ЖМ-корки, сложенные вернадитом; 2 – ЖМ-корки, сложенные 10Å и 7Å манганатами.

			Скважина	431 DSDP			Скважина 431A DSDP						
Элемент	EM-01	EM-02	EM-03	EM-04	EM-05	EM-06	EM-09	EM-10	EM-11	EM-12	EM-18	EM-19	EM-20
						Мак	роэлемент	ты %					
Si	2.10	2.15	2.61	2.05	1.54	1.59	3.36	4.11	3.59	5.09	1.82	2.57	3.36
Al	0.37	0.37	0.50	0.33	0.29	0.23	0.39	0.44	0.48	0.64	0.25	0.51	0.41
Ca	2.68	2.70	2.53	2.60	2.78	2.70	2.49	2.34	2.23	1.46	2.80	2.60	1.71
Fe	13.0	13.8	13.8	14.1	13.6	13.7	12.3	12.8	12.9	10.5	14.7	15.6	10.2
K	0.48	0.48	0.54	0.46	0.50	0.46	0.56	0.65	0.64	0.97	0.41	0.41	0.84
Mg	1.11	1.10	1.14	1.10	1.14	1.17	1.20	1.42	1.21	1.68	1.11	1.34	1.48
Mn	27.6	27.8	27.8	26.4	29.4	27.8	26.8	26.6	27.2	31.3	27.1	24.2	31.1
Na	2.22	2.10	2.06	2.36	2.12	2.84	2.74	3.36	2.38	1.83	2.52	2.42	2.13
Р	0.38	0.40	0.48	0.40	0.39	0.41	0.39	0.35	0.38	0.24	0.38	0.48	0.22
Ti	0.75	0.72	0.70	0.66	0.72	0.68	0.70	0.62	0.71	0.24	0.64	0.60	0.38
П.П.П.	18.1	17.6	19.6	20.4	19.4	21.6	20.8	20.9	19.8	16.2	20.3	21.0	19.0
Fe+Mn	40.6	42.6	41.6	40.5	43.0	41.5	39.1	39.4	40.1	41.8	41.8	39.8	41.3
Mn/Fe	2.12	2.01	2.01	1.81	2.16	2.03	2.18	2.08	2.11	2.98	1.84	1.55	3.05
(Fe+Mn)/Ti	54	58	59	61	60	61	56	64	56	174	65	66	109
						Рудн	ые элемен	ты г/т					
V	756	768	745	761	828	773	621	583	568	522	780	703	629
Co	4343	4210	3987	4227	4527	3299	4307	4203	4643	3663	4013	4143	3730
Cu	566	521	608	495	665	383	490	459	488	282	348	507	587
Ni	5275	5052	5215	4582	5771	5042	3995	3625	4068	3335	4525	5431	4588
Pb	1895	2051	1999	2068	1982	2261	1761	1561	1678	773	1990	1935	1190
Мо	1016	1014	925	979	1186	1020	896	732	678	447	1024	750	491
						Мик	роэлемент	ы, г/т					
Li	3.33	3.09	8.84	2.58	1.8	1.28	4.81	6.1	4.91	6.84	2.47	11	25.5
Be	3.24	3.41	3	3.26	3.06	3.13	2.55	2.64	2.98	1.99	2.85	3.39	1.89
Sc	5.36	5.43	5.61	5.44	5.73	5.39	4.75	4.75	4.98	4.41	5.20	6.23	5.73
Cr	4.34	4.85	7.42	3.00	3.38	7.52	4.65	7.22	10.1	14.4	2.84	6.67	9.67
Zn	638	597	624	540	651	532	703	716	744	910	479	646	1109
Ga	36.8	32.1	33	31.6	35.1	31.4	32.2	29.5	31	26.7	32.1	29.3	27.8
As	238	252	221	240	236	244	169	158	169	104	235	251	122
Rb	4.35	4.35	5.03	3.85	3.88	3.24	5.46	6.3	6.36	14.8	2.86	3.37	9.72
Sr	1481	1482	1440	1471	1537	1496	1483	1372	1403	945	1512	1350	1203
Zr	419	413	447	424	439	396	409	366	386	178	360	421	357

Таблица 4.4. Валовый химический состав обломков ЖМО в керне скважин 431 и 431A DSDP на гайоте Йомей

											Продо.	лжение таб	5лицы 4.4
Nb	41.9	40.3	36.9	35.5	38.8	38.2	37.8	31.6	34.9	12.5	31.8	28.2	19
Cd	4.62	5.02	5.97	4.54	5.12	4.62	6.22	5.5	6.1	5.43	3.75	4.40	7.37
Cs	0.17	0.17	0.19	0.11	0.13	0.1	0.22	0.28	0.27	0.86	0.12	0.14	0.46
Ba	1836	1551	1644	1423	1736	1345	3019	3060	2772	4362	1343	1143	5645
$\mathbf{H}\mathbf{f}$	7.25	7.04	7.12	5.91	7.21	6.40	6.75	5.88	6.74	2.65	4.80	5.17	5.54
Та	0.39	0.39	0.35	0.28	0.39	0.42	0.3	0.31	0.41	0.09	0.28	0.26	0.17
W	141	139	135	141	165	133	107	97	94	74	139	97	93
Tl	183	176	208	158	192	205	30	24	26	13	203	127	16
Th	27.7	28.4	28.3	32.0	27.2	22.4	27.4	24.7	25.1	7.7	26.5	34.9	12.9
U	13.3	14.1	14.2	14.3	14.4	14.4	11.4	10.1	10.2	6.2	13.7	12.7	7.8
					Редк	оземельнь	ие элемент	ы и иттрий	і, г/т				
Y	149	157	161	163	154	162	100	94	106	66	166	174	95
La	232	235	230	238	223	257	173	166	178	81	254	217	110
Ce	2185	2000	1795	1911	2145	1894	2008	1654	1771	429	1790	1289	619
Pr	53.9	53.4	51.4	53.5	53.1	60.1	39.8	36.4	39.9	16.7	55.2	49.6	21.3
Nd	224	225	219	228	222	252	165	151	167	71	232	215	93
Sm	49.1	48.7	48.5	50.6	48.8	55.7	36.1	33.6	36.5	15.6	50.6	47.6	20.2
Eu	11.6	11.8	11.8	12.1	11.8	13.0	8.8	8.1	8.8	4	12.2	11.4	5.5
Gd	66.4	65.7	64	65.2	64.6	69.1	49.3	44.8	48.1	20.4	64.2	59.3	27.9
Tb	7.83	8.02	8.02	8.26	7.96	9.03	5.81	5.39	5.78	2.65	8.27	7.79	3.63
Dy	44.1	45.4	46.3	46.9	45.4	51.4	32.3	29.5	32.5	15.9	47.8	45.1	22.4
Но	8.55	9.03	9.21	9.34	8.76	9.96	6.27	5.79	6.41	3.27	9.55	8.84	4.7
Er	24.9	26.5	27.2	27.4	25.7	28.8	18.2	17.1	18.6	10	28.1	25.7	13.7
Tm	3.56	3.83	3.84	3.89	3.78	4.22	2.66	2.48	2.59	1.41	3.97	3.66	1.91
Yb	23.9	25.1	25.6	25.8	24.2	27.6	17.5	16.4	17.8	9.7	26.2	23.4	13.8
Lu	3.54	3.78	3.75	3.95	3.67	4.11	2.62	2.41	2.68	1.47	3.90	3.42	2.07
Σ Ρ3Э	3087	2919	2705	2847	3042	2898	2666	2267	2442	748	2752	2181	1054



Рис. 4.13. Состав ЖМО Пацифики различного генезиса на генетической диаграмме Е Бонатти и др. (Bonatti et al., 1977).

1 - обломки ЖМ-корок скважин 431 и 431A DSDP (табл. 4.7); 2 – ЖМ-корка трога Кашеварова, Охотское море (Михайлик и др., 2009); 3 - Fe-Mn конкреция котловины Перу (Hein et al., 2013); 4 – ЖМ-корка гайота Сет, хребет Маркус-Уэйк (Михайлик и др., 2018); 5 – ЖМ-корка гайота Детройт, Императорский хребет (Михайлик и др., 2014б); 6 – ЖМ-корка вулкана Беляевского, Японское море (Михайлик и др., 2014а); 7 – ЖМ-корка гайота Зубова (гайот МЖ-33, Маршалловы острова),; 8 – ЖМ-корка гайота Говорова, Магеллановы горы; 9 – ЖМ-корка хребта Зонне, Охотское море (Иванова и др., 2019).

Гидротермальные ЖМО не накапливают таллий (Кобальтбогатые руды..., 2002). Высокие концентрации TI наблюдаются в гидрогенных КМК гайотов (56.3 – 167 г/т, табл. 4.5) и диагенетических ЖМК абиссальных котловин (129 г/т, табл. 4.5). В гидротермальных Fe-Mn корках содержание таллия не высоко (3.4 г/т, табл. 3). В пробе 431А-12 количество этого элемента составляет 9.47 г/т. Концентрация бария в пробе 431А-12 (8287 г/т) примерно равна его содержанию в корках трога Кашеварова (9920 г/т) и значительно превышает в остальных ЖМО (табл. 4.5).

Различия в концентрации бария свидетельствуют в пользу различных источников поступления вещества (металлов) в ЖМО гайота Йомей. К примеру, высокие концентрации этого элемента известны в гидротермальных ЖМО различных геодинамических обстановок (Hein et al., 1987, Usui et al., 1997; Аникеева и др., 2008). Величина отношения Ва/Ті, в среднем 62, интерпретируется как свидетельство гидротермального накопления (Варенцов и др., 1989, Hein et al., 2000). Для гидрогенных корок Мирового океана среднее значение Ва/Ті составляет 0.14 (Кобальтбогатые руды..., 2002). Близкую величину этого отношения мы наблюдаем в

	FM-05*	FM-12*	Трог	Котловина	Хребет	Гайот	МЖ-33	Гайот Сет	Гайот	Возв.
Элемент		1/1/1 1/2	Кашеварова	Перу	Зонне	Говорова	WI/K 55	1 anoi cei	Детройт	Беляевского
				•	Макроэл	ементы, %			•	
Si	2.37	5.25	7.93	4.82	4.05	2.48	4.82	4.53	3.21	0.68
Ti	0.75	0.12	0.19	0.16	0.63	1.35	1.29	1.06	0.84	0.058
Al	0.37	0.72	1.93	1.5	0.99	0.45	1.25	1.13	0.31	0.34
Fe	15.6	8.76	5.79	6.12	13.6	18.36	18.52	13.35	16.85	4.01
Mn	28.9	34.9	32.48	34.2	29.6	25.48	22.97	25.11	28.70	52.90
Mg	1.15	1.96	1.47	1.71	1.52	1.19	1.01	1.06	1.08	1.29
Ca	2.80	1.23	1.36	1.82	2.24	2.63	2.94	2.84	2.71	1.51
Na	1.95	1.62	1.61	2.65	2.68	1.92	1.67	1.95	2.04	2.48
Κ	0.51	1.21	1.30	0.81	0.68	0.46	0.67	0.65	0.45	0.93
Р	0.47	0.15	0.15	0.15	0.37	0.40	0.29	0.27	0.40	0.02
П.П.П.	19.29	16.11	11.67	16.20	15.2	21.41	16.25	13.42	14.34	14.07
					Рудные эл	ементы, г/т				
Со	3708	4654	559	475	1801	5876	5414	4719	3828	187
Ni	4561	3139	5885	13008	9120	4162	4165	6227	5130	729
Cu	373	611	1477	5988	616	1026	1340	856	809	93
Zn	531	810	986	1845	831	643	639	537	609	243
V	802	617	606	431	528	815	637	449	734	266
Мо	1044	435	752	547	579	649	452	379	712	285
Pb	2274	446	405	121	445	1571	1349	1371	1847	15.9
			•	•	Микроэл	ементы, г/т		•		
Li	3.20	19.5	30.1	311	< п.о.	0.99	2.19	0.56	1.61	843
Be	3.67	1.34	1.39	1.4	2.33	5.29	5.33	2.41	4.31	0.23
Sc	5.62	5.16	4.27	7.58	7.21	16.4	9.44	5.45	7.71	1.03
Cr	0.68	17.10	16.7	16	25.8	2.1	9.58	21.7	13.910	8.21
As	310	87.5	110	н.д.	209	264	215	152	245	47
Sr	1597	968	952	687	1305	1815	1564	1244	1805	989
Cd	5.29	8.51	23.1	18.8	8.60	3.74	3.86	4.93	5.8	7.5
Ba	1482	8287	9920	3158	1334	1654	1743	1611	1913	5493
Tl	192	9.47	71.2	129	211	167	163	159	56.3	3.4
Th	29.6	6.19	7.35	6.9	43.8	16.5	11.9	28.8	23.3	0.41
U	15	4.28	5.27	4.28	9.22	13	11.8	9.19	15.4	6.4

Таблица 4.5. Валовый химический состав проб 431-5 и 431А-12 в сравнении с ЖМО разного генезиса Тихого океана.

									Продолжен	ие таблицы 4.5
				Редкозе	емельные эл	ементы и итт	грий, г/т			
Y	178	53.7	78.4	69	130	202	165	111	178	14.8
La	291	66.3	103	68	194	349	275	184	304	14.1
Ce	1995	199	510	110	733	1058	976	1116	1825	20.3
Pr	66.5	13	23.5	14.1	51.4	77.3	54.7	39.9	74.1	2.7
Nd	266	55.4	101	63	213	296	219	164	313	11.7
Sm	58.3	12.1	21.6	14	46.8	61	47.1	34.3	70	2.3
Eu	13.2	2.92	5.37	3.87	11.1	15.1	10.8	8.37	16.4	0.61
Gd	58.9	13.3	23.8	15.6	49.9	68.9	47.9	38.8	72.6	2.9
Tb	9.84	2.14	3.89	2.52	7.64	10	8.08	5.96	11.4	0.43
Dy	55.5	12.6	23.7	15.8	43.6	55.5	43.4	34.5	61.3	2.8
Но	11	2.66	4.75	3.42	8.18	11.1	9	6.84	11.7	0.54
Er	32.6	7.82	14.2	9.8	23.7	30.8	25.8	19.9	33.5	1.7
Tm	4.64	1.15	2.09	1.49	3.24	4.32	3.79	2.83	5.03	0.21
Yb	29.9	7.6	14	10.3	21.6	27	22.9	18.9	32	1.5
Lu	4.51	1.18	2.16	1.61	3.25	3.98	3.47	2.79	4.78	0.21
ΣREY	3074	451	931	401	1540	2270	1912	1788	3013	76.8

Примечание: п.п.п. – потери при прокаливании. Гидрогенные ЖМО: трог Кашеварова, Охотское море (Михайлик и др., 2009); гайот Сет, подводные горы Маркус-Уэйк (Михайлик и др., 2018); гайот Детройт, Императорский хребет (Михайлик и др., 2014б); Хребет Зонне, Охотское море (Иванова и др., 2019); гайот Говорова, Магеллановы горы; гайот МЖ-33, Маршалловы острова. Диагенетические ЖМО: котловина Перу (Hein et al., 2013). Гидротермальные ЖМО вулкана Беляевского, Японское море (Михайлик и др., 2014а).

пробе ЕМ-05* (0.20), а для аномальной по составу пробы ЕМ-12* оно составляет 6.91, ЖМО, формирующиеся в районах с высокой биопродуктивностью и отсутствием гидротермальной активности, в своем составе несут это отношение в интервале от 1 до 10. К примеру отношение Ва/Ті, в ЖМК Перуанской котловины составляет в среднем 1.97, а в корки центральной части Охотского моря оно увеличивается до 5.22. В эти же пределы укладывается величина Ва/Ті в железомарганцевых конкрециях впадины Дерюгина (Охотское море), которая составляет 2.76 (Михайлик и др., 2016).

Редкоземельные элементы и иттрий. Сумма РЗЭ составляет 3074 и 451 г/т (табл. 4.5) для проб ЕМ-05* и ЕМ-12*, соответственно, что указывает на возможные различия в источниках питания и условиях отложения корок. Гидротермальные ЖМО не накапливают РЗЭ (Кобальтбогатые руды..., 2002).

Различные генетические типы ЖМО имеют индивидуальные отличия в содержании и распределении РЗЭ (рис. 4.14а). На рис. 4.14б показаны составы сланец (PAAS, по McLennan, 1989) нормированных РЗЭ двух проб в сравнении с вариацией состава этих элементов в скважинах 432 и 431A DSDP по данным табл 4.4. Из рисунка видно, что фракционирование их валового состава происходило по одному сценарию. Такой состав РЗЭ отвечает гидрогенной природе этих двух проб. Установлена прямо пропорциональная зависимость накопления церия от количества кобальта при гидрогенном рудогенезе (Дубинин, 2006). Следовательно, проба EM-12* должна содержать сопоставимое количество Се с пробой EM-05*, так как имеет близкое содержание Со (табл 4.5). В действительности же содержание Се в пробе EM-12* на порядок ниже, чем в EM-05* (см. табл. 4.5).

Из вышесказанного следует, что по минералого-геохимическим характеристикам проба EM-05* больше соответствует миоценовым гидрогенным КМК гайотов C-3 Пацифики. Валовый химический состав вещества пробы EM-12* не даёт нам однозначного ответа о генезисе материнского вещества этой пробы. Однако, по аналогии с подобными ЖМО гайота Детройт, можно допустить, что состав этого обломка ЖМО также вероятно формировался при участии первичного накопления как гидрогенного, так и гидротермального вещества, претерпевшего впоследствие диагенетическое перераспределение.



Рис.4.14 Составы сланец нормализованных РЗЭ (РААЅ по McLeannan, 1989) ЖМО различного генезиса (а) и керна скважин 431 и 431А DSDP гайота Йомей (б). 1 – гидрогенные Fe-Mn корки; 2 – гидрогенные Fe-Mn конкреции; 3 – фосфатизированные Fe-Mn корки; 4 – диагенетические Fe-Mn конкреции; 5 – гидротермальные Fe-Mn образования; 6 – образец 431-5; 7 – образец 431А-12; 8 – интервалы распределения составов РЗЭ по данным табл. 4.4.

4.2.4. Химический состав минеральных компонент.

Макроэлементы в экстрагированных вытяжках. Данные по распределению макроэлементов (Ca, Mn, Fe, Si и Al) и РЗЭ в минеральных компонентах и их процентное соотношение в ЖМО гайота Йомей представлены в табл. 4.6.

І-я вытяжка – это легко выщелачиваемые катионы и карбонаты. Она содержит около 2/3 общего кальция (70.7% и 68.5% для проб ЕМ-05* и ЕМ-12*, соответственно). Количество Mn, Fe, Si и Al от их общего содержания в пробе составляют тысячные и сотые процента.

ІІ-я вытяжка представляет преимущественно марганцевые оксиды и гидроксиды и сорбированными ими рудными и микроэлементами. Она содержит большую часть Mn (97.8% и 98.2% ЕМ-05* и ЕМ-12*, соответственно). В ней установлено значительное количество кальция (в количестве 28.8% в пробе ЕМ-05*, и 26.9% в пробе ЕМ-12*) от его общего количества в пробах. Высокое содержание Са в марганцевой компоненте вероятно связано с вхождением этого элемента в кристаллическую решетку марганцевых минералов (Чухров и др., 1989), слагающих обломки ЖМО гайота Йомей. Железо, Si и Al в этой вытяжке

содержатся в незначительном количестве, сопоставимом с их содержанием в первой выделенной компоненте.

Ш-я вытяжка представлена преимущественно оксигидроксидами железа (88.9% Fe, от его общего количества в обр. EM-05*, и 69.16% Fe - в обр. EM-12*). В этой же компоненте содержится подавляющее количество фосфора: 99.1% и 92.5%, для проб EM-05* и EM-12*, соответственно. Одним из объяснений является присутствие аморфных железистых гидроксофосфатов в структуре океанских ЖМО (Дубинин, 2006).

IV-я вытяжка представляет состав остаточной оксидно-кремнистой и алюмосиликатной минеральной фракции обломков ЖМО. Она содержит основное количество Si (85.8%) и Al (46.8%) в EM-05* и, 94.8% Si и 72.3% Al — в EM-12*. В значительном количестве в этой остаточной компоненте присутствует калий, что указывает на преобладание в ней минералов из группы слюд. Концентрация остальных макроэлементов в этой вытяжке невелика.

Редкоземельные элементы и иттрий в экстрагированных вытяжках. Концентрация лантаноидов в вытяжке I чрезвычайно низкая и не превышает 0.44% в образце EM-05* и 1.31% в обр. EM-12* (табл. 4.6), с минимальными значениями для церия – 0.01-0.09% и максимальными для иттрия – 2.79-4.60%. Наибольшие концентрации лантаноидов в карбонатной компоненте этих образцов наблюдаются для средних РЗЭ.

Наиболее полно фракционирование РЗЭ в карбонатной компоненте отражает график нормализации их значений к PAAS (рис. 4.14.). Он отчетливо демонстрирует обогащение средними РЗЭ, с максимальным значением для гадолиния, лантаноидами в гидрогенных разностях. Отметим, что высокоширотные ЖМО содержат в этой компоненте большее количество редких земель, чем тропические и субтропические, а среднеширотные ЖМО гайота Йомей занимают на графике промежуточное положение между ними. Содержание РЗЭ в вытяжке I пробы EM-12* наиболее близко к их содержанию в кольцеобразных железомарганцевых конкрециях котловины Дерюгина. Отрицательная цериевая аномалия указывает на оксидные обстановки, тогда как наличие положительной цериевой аномалии скорее на восстановительную среду седиментогенеза (Haley et al., 2004; Михайлик, 2016).

							EM-05*, c	I-05*, скв. 431						
$ \begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	Элемент	компон	нента 1	компоне	ента 2	компон	нента 3	компон	ента 4	Σ	вал	R		
$ \begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	JICMONI	г/т	%	г/т	%	Γ/T	%	Γ/T	%	г/т	г/т	%		
$ \begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$														
$ \begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	Si	398	1.68	198	0.84	2775	11.7	20325	85.8	23697	23697	100		
$ \begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	Ti	0.95	0.02	32.2	0.51	6118	82.0	171	2.71	6323	7466	85		
$ \begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	Al	18.5	0.53	262	7.47	1589	43.0	1646	46.8	3517	3699	95		
$ \begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	Fe	2.26	0.00	16484	10.7	136616	87.8	602	0.39	153705	155666	99		
$ \begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	Mn	20.4	0.01	275312	97.8	5924	2.05	372	0.13	281630	288925	97		
$ \begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	Mg	7911	78.6	1715	17.1	252	2.20	181	1.81	10061	11495	88		
$ \begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	Ca	17900	70.7	7289	28.8	40	0.14	103	0.41	25333	27966	91		
$ \begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	Na	н.а.	н.а.	16076	97.0	9.62	0.05	490	2.96	16577	19519	85		
$ \begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	K	3330	66.4	1198	23.9	18.9	0.37	471	9.39	5018	5112	98		
$ \begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	Р	16.8	0.4	5.7	0.14	4154	87.7	17.3	0.41	4194	4738	89		
$ \begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	Y	5.25	2.79	98.9	52.5	44.6	25.1	39.5	21.0	188	178	106		
$ \begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	La	1.81	0.64	162	57.3	19.5	6.69	99.2	35.1	282	291	97		
$ \begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	Ce	0.20	0.01	793	40.9	172	8.64	973	50.2	1938	1995	97		
$ \begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	Pr	0.42	0.66	23.8	37.4	5.03	7.56	34.4	54.1	63.6	66.5	96		
$ \begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	Nd	2.28	0.88	91	35.0	19	7.14	148	56.8	260	266	98		
$ \begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	Sm	0.73	1.20	15.9	26.2	5.13	8.79	39.1	64.2	60.9	58.3	104		
Gd 0.85 1.23 17.6 25.6 6.15 10.5 44.3 64.3 69 58.9 117 Tb 0.12 1.27 2.76 29.4 1.49 15.2 5.02 53.4 9.4 9.84 96 Dy 0.65 1.26 14.9 29.1 11.1 20.1 24.6 47.9 51.4 55.5 93 Ho 0.13 1.29 3.27 31.3 2.68 24.2 4.35 41.7 10.4 11 94 Er 0.35 1.17 9.36 31.5 9.35 28.7 10.7 35.8 29.7 32.6 91 Tm 0.04 0.92 1.28 29.48 1.76 37.9 1.27 29.2 4.35 4.64 94 Yb 0.24 0.87 7.40 27.2 12.9 43.2 6.66 24.5 27.2 29.9 91 Lu 0.04 0.99 1.20 <td>Eu</td> <td>0.17</td> <td>1.05</td> <td>3.36</td> <td>21.0</td> <td>1.3</td> <td>9.88</td> <td>11.1</td> <td>69.8</td> <td>15.9</td> <td>13.2</td> <td>121</td>	Eu	0.17	1.05	3.36	21.0	1.3	9.88	11.1	69.8	15.9	13.2	121		
Tb0.121.272.7629.41.4915.25.0253.49.49.8496Dy0.651.2614.929.111.120.124.647.951.455.593Ho0.131.293.2731.32.6824.24.3541.710.41194Er0.351.179.3631.59.3528.710.735.829.732.691Tm0.040.921.2829.481.7637.91.2729.24.354.6494Yb0.240.877.4027.212.943.26.6624.527.229.991Lu0.040.991.2029.11.9743.70.9122.14.124.5191Σ REY13.30.44124541.331410.2144147.83014307498EM-12*, cks. 431ASiSi<1730.3325694.904974594.85248952489100Ti0.490.0543.94.2869267.428928.21026118686Al23.70.352613.89157923.5487072.36735716394Fe3.250.0067587.805995469.21996423.0866808758399	Gd	0.85	1.23	17.6	25.6	6.15	10.5	44.3	64.3	69	58.9	117		
$ \begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	Tb	0.12	1.27	2.76	29.4	1.49	15.2	5.02	53.4	9.4	9.84	96		
$ \begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	Dy	0.65	1.26	14.9	29.1	11.1	20.1	24.6	47.9	51.4	55.5	93		
$ \begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	Но	0.13	1.29	3.27	31.3	2.68	24.2	4.35	41.7	10.4	11	94		
$\begin{tabular}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	Er	0.35	1.17	9.36	31.5	9.35	28.7	10.7	35.8	29.7	32.6	91		
Yb0.240.877.4027.212.943.26.6624.527.229.991Lu0.040.991.2029.11.9743.70.9122.14.124.5191Σ REY13.30.44124541.331410.2144147.83014307498EM-12*, ckb. 431ASi <<1730.3325694.904974594.85248952489100Ti0.490.0543.94.2869267.428928.21026118686Al23.70.352613.89157923.5487072.36735716394Fe3.250.0067587.805995469.21996423.0866808758399	Tm	0.04	0.92	1.28	29.48	1.76	37.9	1.27	29.2	4.35	4.64	94		
Lu0.040.991.2029.11.9743.70.9122.14.124.5191Σ REY13.30.44124541.331410.2144147.83014307498EM-12*, ckb. 431ASi< <1.0.H.a.1730.3325694.904974594.85248952489100Ti0.490.0543.94.2869267.428928.21026118686Al23.70.352613.89157923.5487072.36735716394Fe3.250.0067587.805995469.21996423.0866808758399	Yb	0.24	0.87	7.40	27.2	12.9	43.2	6.66	24.5	27.2	29.9	91		
Σ REY 13.3 0.44 1245 41.3 314 10.2 1441 47.8 3014 3074 98 EM-12*, ckb. 431A Si <10.0 H.a. 173 0.33 2569 4.90 49745 94.8 52489 52489 100 Ti 0.49 0.05 43.9 4.28 692 67.4 289 28.2 1026 1186 86 Al 23.7 0.35 261 3.89 1579 23.5 4870 72.3 6735 7163 94 Fe 3.25 0.00 6758 7.80 59954 69.2 19964 23.0 86680 87583 99	Lu	0.04	0.99	1.20	29.1	1.97	43.7	0.91	22.1	4.12	4.51	91		
EM-12*, скв. 431A Si <п.о. н.а. 173 0.33 2569 4.90 49745 94.8 52489 52489 100 Ti 0.49 0.05 43.9 4.28 692 67.4 289 28.2 1026 1186 86 Al 23.7 0.35 261 3.89 1579 23.5 4870 72.3 6735 7163 94 Fe 3.25 0.00 6758 7.80 59954 69.2 19964 23.0 86680 87583 99	ΣREY	13.3	0.44	1245	41.3	314	10.2	1441	47.8	3014	3074	98		
Si<п.o.н.a.1730.3325694.904974594.85248952489100Ti0.490.0543.94.2869267.428928.21026118686Al23.70.352613.89157923.5487072.36735716394Fe3.250.0067587.805995469.21996423.0866808758399							EM-12*, cr	кв. 431А						
Ti0.490.0543.94.2869267.428928.21026118686Al23.70.352613.89157923.5487072.36735716394Fe3.250.0067587.805995469.21996423.0866808758399	Si	<п.о.	н.а.	173	0.33	2569	4.90	49745	94.8	52489	52489	100		
Al23.70.352613.89157923.5487072.36735716394Fe3.250.0067587.805995469.21996423.0866808758399	Ti	0.49	0.05	43.9	4.28	692	67.4	289	28.2	1026	1186	86		
Fe 3.25 0.00 6758 7.80 59954 69.2 19964 23.0 86680 87583 99	Al	23.7	0.35	261	3.89	1579	23.5	4870	72.3	6735	7163	94		
	Fe	3.25	0.00	6758	7.80	59954	69.2	19964	23.0	86680	87583	99		

Таблица 4.6. Концентрация (г/т) и процентное содержание (%) макроэлементов и РЗЭ в ЖМО керна скважин 431 и 431A DSDP на гайоте Йомей, а также процентное отношение (R) содержания элемента в сумме четырех компонент (<u>)</u> и валового содержания (вал).

										Окончание	таблицы 4.6
Mn	626	0.19	329141	98.2	5213	1.56	264	0.08	335246	349576	96
Mg	5527	29.45	8906	47.5	737	3.93	3595	19.2	18766	19550.	96
Ca	7312	68.46	2877	26.9	52.9	0.50	437	4.10	10681	12345	87
Na	н.а.	н.а.	14419	96.4	26.2	0.18	508	3.40	14954	16167	92
Κ	3310	32.19	4399	42.8	313	3.05	2259	22.0	10282	12066	85
Р	19.6	1.69	7.99	0.69	1075	92.5	59.3	5.10	1162	1504	77
Y	2.36	4.60	24.3	47.3	23	44.8	1.7	3.31	51.3	53.7	95
La	0.55	0.97	30.1	53.5	17.6	31.2	8.07	14.4	56.2	66.3	85
Ce	0.15	0.09	66.4	39.1	72.1	42.5	31.3	18.4	170	199	85
Pr	0.12	1.17	3.74	35.6	4.32	41.2	2.31	22.0	10.5	13	81
Nd	0.71	1.53	12.9	27.9	22.1	47.8	10.5	22.8	46.2	55.4	84
Sm	0.22	2.10	2.94	27.4	4.91	45.7	2.66	24.8	10.7	12.1	88
Eu	0.06	2.62	0.68	30.7	1.11	49.8	0.38	16.9	2.23	2.92	76
Gd	0.31	3.09	3.24	32.5	4.9	49.2	1.52	15.2	9.97	13.3	75
Tb	0.04	2.43	0.52	30.9	0.91	53.9	0.22	12.8	1.69	2.14	79
Dy	0.23	2.37	3	30.9	5.63	58.0	0.84	8.70	9.70	12.6	77
Но	0.05	2.45	0.69	33.4	1.21	58.1	0.13	6.11	2.08	2.66	78
Er	0.14	2.28	1.97	32.9	3.6	60.2	0.27	4.56	5.97	7.82	76
Tm	0.02	1.80	0.28	31.7	0.56	63.3	0.03	3.18	0.88	1.15	76
Yb	0.10	1.68	1.7	29.6	3.79	66.0	0.16	2.72	5.75	7.6	76
Lu	0.02	1.90	0.29	31.5	0.58	64.0	0.02	2.55	0.90	1.18	77
ΣREY	5.07	1.32	153	39.7	166	43.3	60.1	15.65	384	451	85

Примечание: н.а. – не анализировалось.



Рис. 4.14. Содержание редкоземельных элементов и иттрия в компоненте I в железомарганцевых корках гайота Йомей и других районов Тихого океана. REY/REY^{PAAS} — значения концентраций элементов нормированных к PAAS (состав PAAS, по McLeannan, 1989).

1 – проба ЕМ-05*; 2 – проба ЕМ-12*; 3 – экваториальные гидрогенные Fe-Mn корки C-3 Пацифики (не опубликованные данные); 4 - экваториальные гидрогенные фосфатизированные Fe-Mn корки C-3 Пацифики (не опубликованные данные); 5 – диагенетическая кольцеобразная Fe-Mn конкреция Охотского моря (Михайлик и др., 2016); 6 – гидротермальные Fe-Mn корки Японского моря (Михайлик и др., 2014а); 7 –. высокоширотные гидрогенные Fe-Mn корки C-3 Пацифики (Ханчук и др., 2015)

В вытяжке II суммарное содержание REY составляет 41.3 и 39.7% для проб EM-05* и EM-12*, соответственно (табл. 4.6). Также эта компонента характеризуется максимальным содержанием лантана – 57.3% (обр. 431-5) и 53.5% (обр. 431А-12).

Концентрация лантаноидов в марагнцевой компоненте высокоширотных КМК входит в интервалы их содержаний в КМК приэкваториальной области С-З Пацифики (табл. 4.5) и вследствие этого были объединены и представлены на графике как гидрогенные Fe-Mn корки сз Пацифики. Из рисунка 4.15, демонстрирующего сравнение составов РЗЭ в вытяжке II наших двух проб с различными генотипами ЖМО видно, что наиболее близкими по составу пробе EM-12* являются кольцеобразные конкреции котловины Дерюгина. Отличительной особенностью состава РЗЭ последних являются повышенные концентрации лантана относительно церия. Такое же распределение этих двух элементом наблюдается и в гидротермальных ЖМО, но в них концентрация La и Ce гораздо ниже, и отсутствует накопление европия. Причины, приводящие к этому, будут подробно рассмотрены в главе 6.

Различие в концентрации РЗЭ на порядок между пробой ЕМ-12* и ЖМО котловины Дерюгина, скорее всего, связано с более высокой скоростью роста последних. Состав РЗЭ пробы ЕМ-05* соотвествует составам РЗЭ гидрогенных корок с-з Пацифики (рис. 4.15).



Рис. 4.15. Содержание редкоземельных элементов и иттрия в вытяжке II в ЖМО гайота Йомей и других районов Тихого океана. REY/REY^{PAAS} — значения концентраций элементов нормированных к PAAS (состав PAAS, по McLeannan, 1989).

1 – проба ЕМ-05*; 2 – проба ЕМ-12*; 3 - гидрогенные фосфатизированные Fe-Mn корки приэкваториальной Пацифики (не опубликованные данные); 4 – диагенетическая железомарганцевая конкреция Охотского моря (Михайлик и др., 2016); 5 – гидротермальные ЖМ-корки Японского моря (Михайлик и др., 2017); 6 – гидрогенные железомарганцевые корки с-з Пацифики (Ханчук и др., 2015 и не опубликованные данные).

Основные различия в накоплении лантаноидов в пробах EM-05* и EM-12* наблюдается в железистой компоненте. Первая значительно обеднена РЗЭ по сравнению со второй (табл. 4.6.). Сумма РЗЭ концентрирующихся в этой оксигидроксидной железистой компаненте составляет 10.4 и 43.1%, от их валового содержания в образцах EM-05* и EM-12*, соответственно. Но в обеих пробах идет увеличение концентрации редких земель от легких к тяжелым, с максимальным увеличением процентного содержания для лютеция. В пробе EM-05* преобладание количества лантаноидов в железистой компоненте над марганцевой начинается с тулия, тогда как в пробе EM-12* начиная с церия.



Рис. 4.16. Содержание редкоземельных элементов и иттрия в вытяжке III в ЖМО гайота Йомей и других районов Тихого океана. (Содержания элементов нормализованы к PAAS (по McLeannan, 1989). Усл. обозначения см. рис. 4.15.

Из рис 4.16 видно, что состав РЗЭ в железистой компаненте для гидрогенных ЖМО отличается интенсивным накоплением тяжелых редких земель. В гидротермально-осадочных разностях наоборот наблюдается понижение концентраций редких земель, а их состав отражает состав РЗЭ плюма с нейтральной плавучестью, являющегося основным источником их формирования (Дубинин, 2006).

Остаточная алюмосиликатная составляющая (вытяжка IV) концентрирует почти половину всех РЗЭ пробах ЕМ-05* и ЕМ-12*. Общее содержание РЗЭ в этой компоненте в пробе ЕМ-05* достигает 47.8%. Здесь можно отметить сходство распределения редких земель с миоценовыми железомарганцевыми корками тропических гайотов, концентрирующими максимальное количество РЗЭ в пелитовой фракции, а также с гайотом Детройт на северном окончании Императорского хребта (Ханчук и др., 2015). Наибольшая концентрация в вытяжке IV установлена для европия (69,8%), что, скорее всего, связано с присутствикм плагиоклазов. Проба ЕМ-12*, в отличие от пробы ЕМ-05*, характеризуется умеренным накоплением РЗЭ в алюмосиликатной фракции. Здесь сумма РЗЭ составляет только 15.7%, при максимальной концентрации самария (24.8%).



Рис. 4.17. Нормированные к PAAS содержание редкоземельных элементов и иттрия в остаточной вытяжке IV ЖМО гайота Йомей и других районов Тихого океана.. Усл. обозначения см. рис. 4.15

Общеизвестно, что источником РЗЭ в гидрогенных железомарагнцевых корках служит морская вода, в которой повышена концентрации тяжелых лантаноидов, что связано, в первую очередь, с более длительной экспозицией тяжелых редких земель в морской воде (Дубинин, 2006). Также установлено, что ЖМО центральных областей Тихого (Bau, Koschinsky, 2009) и Индийского (Prakash et al., 2012) океанов концентрируют наименьшее количество РЗЭ в остаточной компоненте. Но по мере приближения к континенту их количество в ней значительно возрастает (Ханчук и др., 2015). Характер распределения РЗЭ в остаточной составляющей в образцах ЖМО гайота Йомей, в целом, соответствует их распределению в этой компоненте в гидрогенных Fe-Mn корках C-3 Пацифики, но кардинально отличается от распределения в гидрогенных и диагенетических ЖМО (рис. 4.17).

4.2.5. Происхождение россыпи гайота Йомей.

Комплексное изучения россыпных месторождений на шельфах морей в нашей стране началось в 1971 г.. С этого момента был накоплен и осмыслен огромный материал по металлогении россыпей шельфовых областей (Кайнозойский рудогенез..., 2005; Шельфовая область..., 2006).

Формирование подводных россыпей на побережьях и континентальных окраинах обусловлено разрушением источника питания (россыпеобразующая формация), высвобождением полезного компонента, его переносом и аккумуляцией (Кайнозойский рудогенез..., 2005; Шельфовая область..., 2006). Все эти признаки проявлены в изучаемой нами

нелитифицированной толще гайота Йомей. Россыпеобразующей формацией здесь являются ЖМО, представленные корковыми и конкреционными разностями и мостовыми. Стадия высвобождения полезного компонента в данном случае выражается только в отделении от твердого субстрата, так как ЖМО как горная порода сама уже является полезным компонентом. Перенос продуктов разрушения ЖМО осуществляется в результате действия придонных течений, а их аккумуляция происходит в пониженных участках рельефа. Грубообломочная форма кластогенного материала указывает на незначительный перенос обломков ЖМО (рис. 4.18). Таким образом, совокупность признаков формирования данного геологического объекта Йомей гайоте позволяет идентифицировать петрогенная на его как океанская железомарганцевая россыпь ближнего сноса.



Рис. 4.18. Временной разрез НСП по профилю 11 (положение, см. рис 4. 10а) вдоль оси осадочного тела гайота Йомей (Мельников и др., 1993).

По данным (Karpoff et al., 1980, Мельников и др., 1993) железомарганцевая россыпь гайота Йомей сформировалась в четвертичное время. Следовательно, в подошвенных слоях керна, где идет резкое обогащение ЖМО должны присутствовать обломки самого молодого буроугольного (плиоцен-четвертичного) слоя, а вверх по разрезу их возраст должен возрастать и в кровельных горизонтах толщи должны присутствовать обломки антрацитового слоя.. Как было показано выше особенностью морфологии железомарганцевых корок северных широт Тихого океана является их двухслойное строение в отличие от четырехслойных КМК, формирующихся в тропической области океана. В корках гайотов высоких широт не наблюдается «пористый» миоценовый слой. В это время в северных областях Тихого океана формирование антрацитового слоя. Наличие буроугольного продолжалось (плиоценчетвертичного) отмечено в КМК по всей акватории С-З Пацифики.

Проведенное детальное изучение строения и состава ЖМО в кернах скважин 431 и 431A DSDP показало отсутствие обломков, как плиоцен-четвертичного буроугольного слоя, так и наиболее древнего палеоцен-эоценового слоя, отличающегося высоким содержанием фосфора (> 0.7%). Фрагменты ЖМО здесь представлены только продуктами разрушения миоценового

антрацитового слоя. Этот факт указывает на то, что формирование рудной залежи на гайоте Йомей началось не в четвертичный, а в более ранний период.

Проведенный детальный анализ строения КМК гайота Детройт (Михайлик и др., 2014б) показал наличие перерыва в осадконакоплении в период с 3.97 по 3.21 млн лет. Мы полагаем, что именно в течение этого отрезка времени (0.77 млн лет) происходило разрушение КМК (антрацитового слоя). По нашему мнению к этому привели две причины: первая - увеличение гидродинамической активности, вторая - влияние глобальной плиоценовой (6 – 3 млн лет.) вулкано-тектонической активизации в тихоокеанском регионе (Kennet et al., 1977), что привело к разрушению (дроблению) ЖМО гайота Йомей.

Имея данные по концентрации главных элементов по разрезу двух скважин (табл.4.4) и принимая во внимание, что рудное тело имеет линзовидную форму, а также зная площадь осадочного тела ($\approx 20 \text{ км}^2$) и мощность рудного слоя (8.5 м) можно посчитать объём и массу (плотность осадков 1.6 г/см³) рудного тела, которые состаяляюь 0.10 км³ и 0.136*10⁹ т, соответсвенно. Из этого следует, что прогнозные ресурсы железомарганцевой россыпи составляют порядка 37.8 млн т для марганца, 0.56 млн т для Со, Ni – 0.77 млн т; Cu – 0.09 млн т. Следует отметить, что это рыхлая рудное тело, в отличие от КМК, которые плотно прикреплены к субстрату и их отрыв от субстрата является сложной технологической задачей. Более того для целесообразной отработки такого вида сырья необходимо производить добычу 3 млн т в год на протяжении 20 лет (ТЭС..., 1996). Данное геологическое тело удовлетворяет этим условиям.

Таким образом, вскрытая в скважинах 431 и 431A DSDP на вершинной поверхности гайота Йомей рыхлая толща содержит от 20 до 90% песчано-щебнево-дресвяные гидрогенные и диагенетические обломки корок и конкреций. Об этом свидетельствуют данные минерального и химического состава этих образований, как в валовых пробах, так и в их минеральных компонентах. Однако, некоторое участие в первичной поставке железа и марганца, и диагенетического перераспределения вещества первичных рудах не может быть полностью исключено. Процессы, приведшие к формированию исследуемого геологического тела, позволяют идентифицировать его как железомарганцевую россыпь - новый генетический тип глубоководного твердого полезного ископаемого.

Глава 5. Золото и ртуть в железомарганцевых корках северной Пацифики

5.1. Золотая минерализация в железомарганцевых корках

5.1.1. Золото в морской воде, осадках и породах Мирового океана.

Концентрация растворенного золота в речной воде составляет 0.0001 мкг/л, а в морской воде открытого океана – 0.00002 мкг/л или 0.0000001 мкмоль/л (White, 2013). Вероятно, указанное различие объясняет повышенную концентрацию золота в прибрежных водах и верхних слоях внутренних морей (Kenison Falkner, Edmond, 1990). Отдельные литологические типы иногда обогащены золотом, причем максимальные значения установлены в углеродистых алевроаргиллитах. Органическое вещество (Gatellier, Disnar, 1990.) и оксигидроксиды железа и марганца (Koschinsky, Hein, 2003) являются хорошим сорбентом металлов, в том числе и золота. Кроме того, гидрогенные железомарганцевые корки выделяются среди всех океанских осадочных пород крайне низкими скоростями роста (первые миллиметры в миллион лет) (Frank et al., 1999, Hein et al., 2013), что может являться дополнительным фактором обогащения их гидрогенным золотом.

В океане известны россыпные и коренные месторождения золота (Haldar, 2013). Морские пляжные и бенчиевые россыпи сосредоточены в пределах шельфовых областей. Они, как правило, имеют продолжение на прилегающей суше и нередко ассоциируются с коренными месторождениями (Marine gold..., 1976). Морские коренные месторождения с высокой концентрацией золота связаны с глубоководными полиметаллическими сульфидами (ГПС) (Fuchs et al., 2019), обнаруженными на дне океанов и морей (Spiess et al., 1980), в районах современного активного вулканизма. Наиболее богатые золотом ГПС установлены в территориальных водах Папуа – Новой Гвинеи, на подводной горе вблизи о-ва Лихир (Petersen et al., 2002). Максимальная концентрация Аи в сульфидных рудах этого района достигает 230 г/т, что сопоставимо с содержанием этого металла в бонанцевых рудах континентальных месторождений (bonanza gold ore deposits) (Nguimatsia et al., 2017).

Первые данные о содержаниях золота в морских ЖМО были получены Р.С. Харрисом с соавторами (Harris et al., 1968), которые установили его содержание в ЖМК Тихого, Атлантического и Индийского океанов, в пределах от 0.21 мг/т до 8.28 мг/т. Содержание Au в ЖМК океанских абиссальных котловин несколько повышено, по сравнению с другими осадками и осадочными породами (Keys, Scott, 1976; Frakes et al., 1977; Glasby et al., 1978), но уступает его содержанию в КМК, залегающих на подводных горах (Батурин и др., 2005; Hein et al., 2013). Так, в пределах рудной провинции Кларион-Клиппертон (Тихий океан) среднее содержание золота в конкрециях составляет 4,5 мг/т (Hein et al., 2013), а в КМК подводных поднятий — 30 мг/т золота. Среднее содержание Au в железомарганцевых корках на подводных

горах Атлантического океана наиболее низкое (6 мг/т). Оно возрастает в Индийском (21 г/т) и достигает максимума в Тихом океане (35 мг/т) (Hein et al., 2013). Однако встречаются исключения. Так, железомарганцевая корка поднятия Сьерра-Леоне в Атлантическом океане, в одном из семи проанализированных слоев содержит Au 156 мг/т, при среднем содержании в этой корке 75 мг/т. Валовая проба КМК с вершины западного конуса гайота HB-9 хребта Маркус-Уэйк (Тихий океан) содержит 75 мг/т золота (Асавин и др., 2008). Эта горная цепь включает подводные горы с наивысшим экономическим потенциалом КМК на ценные цветные металлы. В корках ПЗКО установлены также максимальными для Мирового океана средние содержаниями золота в КМК– 55 мг/т (Hein et al., 2013). Причины накопления золота в КМК не установлены.

Самородное золото в железомарганцевых конкрециях и корках имеет крайне малые размеры частиц, которые устанавливаются только при электронно-микроскопических исследованиях. В КМК самородное золото присутствует в виде частиц удлиненно-овальной формы длиной до 0,8 мкм. На поверхности вернадитовых глобул и в агрегатах гетита также встречаются частицы Au, размером 0,008–0,01 мкм (Коноплева и др., 2004; Батурин и др., 2005). Округлые и удлиненно-овальные частицы самородного Au, размером до 0,5 мкм, и хлопьевидные выделения, размером до 3 мкм встречаются и в ЖМК (Батурин, Дубинчук, 1989).

5.1.2. Формы нахождения и содержание золота в железомарганцевых корках северной части Тихого океана. Впервые «видимое» золото (скопление частиц золота клиновидной формы, размером до 680 мкм) было установлено в железомарганцевой корке D 13 гайота с Детройт (рис. 5.1 и 5.2) (Михайлик и др., 2013). Общий минеральный и химический состав этого образца рассмотрен в главе 4. Установленные скорости роста с использованием «Со хронометра» отдельных слоев образца D13 (Михайлик и др., 2014б) хорошо коррелируются (рис. 5.3) с данными по абсолютному возрасту образца железомарганцевой корки 13D27A, драгированной с этого же отрога (van de Flierdt et al., 2004).

Корреляция слоев в «антрацитовом» слое образца D13 гайота Детройт с отложениями вскрытыми скважиной 883 ODP (Rea et al., 1995) и образца 13D27A (van de Flierdt et al., 2004), позволило их датировать: слой Ia – верхний олигоцен (23–28 млн лет), средний слой Ib – нижний–средний миоцен (23–11.6 млн лет) и верхний слой Ic – верхний миоцен – начало верхнего плиоцена (11.6–3.6 млн лет. (Михайлик и др., 2013; Михайлик и др., 2014в) Формирование буровато-коричневого слоя (II) этой корки происходило в позднеплиоцен-четвертичное время (< 3.6 млн лет).



Рис. 5.1. Клиновидное скопление частиц золота на размытой поверхности среднего прослоя антрацитовидного слоя КМК (в отраженных электронах). На вставках – колломорфно-ячеистая поверхность пластинок золота. На правой вставке вверху – частица в "рубашке" органического вещества (спектр 15). (+) – местоположение спектра и его номер (табл. 5.1.).



Рис. 5.2. Скопление частиц золота верхнего прослоя антрацитовидного слоя КМК (во вторичных электронах) (+) – местоположение спектра и его номер (табл. 5.1)



Рис. 5.3. Схематическое строение образца железомарганцевой корки D13 гайота Детройт (А) и её корреляция с образцом 13D27A (Б) по van de Flierdt et al., 2004, а также с керном скв. 883 ODP (В) по Rea et al., 1995.

Среднее содержание Au (88 мг/т) в КМК D13 гайота Детройт (рис. 5.3) существенно превышает все известные в литературе усредненные данные. Золото в данном образце КМК распределено неравномерно. Его содержание варьирует от 50 до 100 мг/т; но в верхней половине образца фиксируется его монотонное распределение с содержаниями 90-110 мг/т. Это позволяет предположить дополнительное поступление верхние золота В слои железомарганцевой корки, увеличившее более чем вдвое его концентрацию относительно фонового. В одном из последних исследований (Бережная и др. 2021) также анализировались пробы, выделенных в образце D13 с гайота Детройт. Содержание в них Аи оказалось на порядок ниже полученных ранее значений (Михайлик и др., 2014в), что является следствием неоднородности распределения золота в ЖМО, о чём упоминалось этими авторами ранее (Бережная, Дубинин, 2017). Наши работы также показывают, что для более точного определения концентрации золота в ЖМО методами масс-спектрометрии требуется увеличивать навеску, как минимум, до 2 г (Блохин и др., 2023). В более ранних работах, использующих этот же метод, она составляла 0.4-0.8 г (Бережная, Дубинин, 2017).

Таблица 5.1. Химический состав пластинок Au и вмещающей Fe-Mn матрицы в образце железомарганцевой кокрки D13 рассчитанный по энергодисперсионным спектрам (мас. %). Спектр С 0 Al Si Cl Mg Ca Κ Ti Na S W Rb Mn Fe Cu Ag Сумма Au (HOMED)

(помер)																			
						прос	лой Ib а	антрацит	говидноі	то слоя (н	ижний -	средни	й миоце	ен)					
1	23.34	36.56	9.39	0.73	0.51		0.49	0.45	0.28					4.67	4.06	3.13	1.11	15.27	99.99
2	33.26	37.57	8.09	0.63	0.32		0.38	0.17						3.64	3.41	1.82	0.59	10.11	99.99
3	26.13	31.33	10.54	0.45	0.32		0.28							2.10	2.23	3.48	1.11	22.02	99.99
4	26.91	30.57	10.13	0.41	0.37		0.22							2.24	2.21	3.98	1.15	21.82	100.01
5	24.91	38.72	8.31	0.75	0.35		0.39	0.31	0.35					3.97	3.70	2.82	0.69	14.74	100.01
6	22.75	25.31	10.66				0.25							1.26	1.78	4.87	2.10	31.02	100.00
7	29.04	36.11	8.12	0.55	0.34	0.28	0.35							3.10	2.80	2.64	1.07	15.62	100.02
8	25.37	37.63	7.57	0.86	0.52	0.27	0.47	0.20	0.29					4.10	3.84	3.29	1.21	14.38	100.00
9	32.50	35.57	6.71	0.64	0.38	0.23	0.42	0.17						3.24	3.08	2.86	0.97	13.22	99.99
10	26.32	37.66	8.34	0.70	0.33		0.41	0.17	0.23					3.99	3.25	3.19	0.82	14.58	99.99
11	29.31	41.65	8.36	0.84	0.39	0.22	0.38	0.23	0.18					3.97	4.00	1.74	0.50	8.22	99.99
среднее левой площади рис. 5.1	27.26	35.33	8.75	1.64	0.38	0.10	0.37	0.24	0.27					3.30	3.12	3.07	1.03	16.45	
12	25.96	31.92	7.51	0.59	0.40		0.33							3.57	3.63	4.25	1.71	20.13	100.00
13	23.23	33.53	9.58	1.01	0.35		0.37		0.40					4.48	4.75	3.52	0.95	17.83	100.00
14	18.30	33.50	9.12	1.60	0.57		0.64	0.29	0.36					5.88	6.28	4.18	0.72	18.56	100.00
15	32.95	35.43	5.39	0.80	0.35	0.28	0.59	0.25	0.32	0.65		0.65	0.58	6.05	5.85	1.23	0.40	8.24	100.01
16	22.07	30.93	9.30	1.30	0.65		0.77	0.27	0.40					7.68	7.66	2.27	0.73	15.97	100.00
17	25.84	33.10	8.79	0.71	0.49		0.43		0.33					5.20	5.09	2.46	0.89	16.67	100.00
18	22.28	39.91	8.47	0.99	0.45	0.32	0.49	0.24	0.26					4.64	4.63	2.90	0.64	13.77	99.99
19	19.35	34.46	9.18	0.73	0.44		0.41	0.22	0.29					3.95	4.42	3.83	1.10	21.62	100.00
среднее правой площади рис. 5.1	23.75	34.10	8.42	0.97	0.46	0.30	0.50	0.25	0.34	0.65		0.65	0.58	5.18	5.29	3.08	0.89	16.60	

среднее по прослою	25.50	34.72	8.58	1.30	0.42	0.20	0.44	0.25	0.30	0.65	0.65	0.58	4.24	4.21	3.08	0.96	16.53	
					Верхни	ий просл	ой антра	ацитови,	дного сл	оя (верх	ний миоцен - ни	із верхне	го плио	цена)				
20	12.10	20.17	4.49	5.97	0.34			0.49					0.89	14.71	25.97	3.78	11.08	99.99
21		36.15	4.64	10.68	0.40	0.43	0.30	0.80	0.43				0.91	17.98	12.46	1.01	13.82	100.01
22	10.05	25.54	5.25	3.16	0.30	0.39	0.30						0.76	5.25	18.43	15.52	15.05	100.00
23		32.66	8.13	3.17	0.24	0.47	0.35						0.80	4.27	25.51	3.02	21.37	99.99
24	18.97	28.64	4.57	2.41	0.26				0.23				0.62	4.79	18.82	11.88	8.81	100.00
25	17.54	30.29	4.83	2.67	0.28								0.45	4.97	19.35	10.00	9.62	100.00
26	17.15	30.07	4.69	2.42										4.40	19.11	12.61	9.56	100.01
27	17.50	30.45	4.72	3.08									0.71	5.09	18.39	10.92	9.16	100.02
среднее рис.5.2	15.55	29.25	5.17	4.20	0.30	0.43	0.32	0.65	0.33				0.73	7.68	19.76	8.59	12.31	
							Вмеща	ющая Fe	e-Mn мa	грица ан	трацитовидного	слоя						
	13.42	49.13	1.58	4.26	0.57	1.18	0.92	0.50	0.38	1.01	0.23		15.30	11.52				100.00
	8.67	30.52	0.75	3.04	1.10	0.88	1.98	0.48	1.25	1.46	0.70		29.45	19.71				99.99
		29.36	0.65	4.32	1.28	1.08	2.31		0.89	1.49	0.59		28.73	29.29				99.99
	10.89	35.95	0.34	3.28	1.32	0.72	1.95	0.30	0.92	1.36	0.68		21.06	21.24				100.01

На поверхности золотин видны многочисленные овальные бугорки и углубления, а также небольшое количество пор: Форма частиц, по существу, представляет реплику неровной поверхности и различных сечений (трещин) колломорфно-ячеистых железомарганцевых слоёв.

Подобное по морфологии зерно золота размером 15 мкм (рис. 5.4а.) было обнаружено в молодом плиоцен-четвертичном слое железомарганцевой корки гайота Зубова, Маршалловы острова, Тихий океан (Mikhailik et al., 2021). Морфология его поверхности также не отражает следов волочения, в отличие от другого зерна золота, которое было установлено в алевроаргиллитовом субстрате образца железомарганцевой корки DR92-11 (рис. 5.4б, Иванов и др., 2021), драгированной с подводной горы "Медведь Гамми» ("Gummi Bear") (Werner et al., 2016). Размер этого зерна составляет около 60 мкм. Как видно из рис. 5.4б зерно золота имеет окатанную форму, что является следствием агглютинации нескольких зерен, на поверхности которых отмечаются следы волочения и перемещения. Ранее совместное пребывание золотых частиц как в гидрогенной железомарганцевой корке, так и в ее субстрате (сильно измененный базальт) было обнаружено в юго-западной Пацифке (подводные горы между Соломоновыми островами и Новой Каледонией), причем размер частиц составлял около 10 мкм. (Bolton et al., 1986).

Общее содержание золота в слое III («буроугольный») КМК гайота Зубова (рис.5.5) Маршалловых островов составляет 1390 мг/т. На сегодняшний день, это является максимально известной концентрацией золота в морских ЖМО (Mikhailik et al. 2021).



Рис. 5.4. Частицы золота в железомарганцевых корках гайота Зубова (а) и алевроаргиллитовом субстрате железомарганцевой корки DR92-11 «Медведь Гамми» (б) (Mikhailik et al., 2021).



Рис.5.5. Разрез образца КМК гайота Зубова (33Д17-1)

В КМК самородное золото наблюдалось в виде мельчайших (до 0,8 мкм) удлиненноовальных отдельных частиц, а также на поверхности вернадитовых глобул и в агрегатах гетита, с частицами, размером 0,008–0,01 мкм (Батурин, Дубинчук, 1989). Наличие пластинок золота, размером 15-30 мкм, а также их крупных скоплений, как в рудном веществе КМК северозападной Пацифики (рис. 5.4.), ранее в литературе не отмечалось.

Частицы золота с подводной горы «Медведь Гамми» имеют двухкомпонентный состав (Ag-Au), а на гайоте Зубова крупное зерно сложено чистым золотом без примеси меди и серебра (табл. 5.2). В гидротермальных железомарганцевых корках Японского моря были также установлены зерна золота (см. главу 3). Но особенностью состава этих зерен является их трехкомпонентный состав: Ag-Au-Cu (табл.5.2).

В ассоциации с пластинками золота, в «антрацитовом» прослое КМК D13 гайота Детройт нами была встречена небольшая пластинка самородной меди (рис 5.6). Отметим, что в керне скв. 884 на подводной горе Детройт, как в базальтоидах субстрата, так и в перекрывающих осадочных породах, вплоть до среднего миоцена, также присутствуют пластинки самородной меди и атакамита (Rea et al., 1995). Здесь медная минерализация также приурочена только к поверхностям трещин.

5.1.3. Причины концентрации Аи в железомарганцевых корках. Хотя в ЖМО Тихого океана содержание золота может достигать больших величин (до 1390 мг/т), редкость таких находок свидетельствует не только о крайней неоднородности распределения его нано- и микрочастиц в ЖМО, но также ещё о недостаточности проведенных специализированных исследований на золото.

Таблица 5.2. Результаты микрорентгеноспектрального анализа микрочастиц золота в железомарганцевых корках, мас. %.

N⁰	Ag	Au	Cu	Сумма
1	6.3	64.2	29.5	100
2	23.2	10.6	66.2	100
3	-	100	-	100
4	37.8	62.2	-	100
5	8.1	70.4	21.2	99.7

Примечание. Результаты приведены после исключения примесей матричных компонентов. 1 – гайот Детройт, интервал 58-103 мм; 2 – гайот Детройт, интервал 38-58 мм (Mikhailik et al., 2021); гайот Зубова, слой III (Mikhailik et al., 2021); 4 – подводная гора «Медведь Гамми» (Иванов и др., 2021); 5 – подводный вулкан Беляевского (Волохин и др., 2020а).



Рис. 5.6. Электронно-микроскопический снимок и ЭДС-спектр самородной меди в КМК гайота Детройт. Напыление образца платиновое.

Таким образом, присутствие субмикронных минеральных фаз золота в порах образцов гидрогенных корок и ЖМК, драгированных с разных глубин в разных частях С-З Пацифики, позволяет пересмотреть существующие взгляды о редкой его встречаемости в железомарганцевых оксигидроксидных рудах.

Преобладающими формами нахождения растворённого Au в морской воде являются хлоридные и гидроксокомплексные соединения, распад которых с выделением микрочастиц самородного золота происходит в восстановительной среде (Puddephatt, 1978). Такая среда может создаваться притоком из захороненных осадков углеводородных летучих и растворённых соединений, высвобождаемых при распаде ранее захороненного органического вещества, и деятельностью микроорганизмов (бактерий, микроводорослей, микромицет, дрожжей и др.), способных существовать в различных средах (Reith et al., 2006; Shuster, Reith, 2018) и участвовать минерагенезе. Предполагается, что при кристаллизации основной массы минералов-акцессориев, благородных металлов и их спутников в КМК ключевую роль играют биогеохимические процессы. Приток тепла и вещества гидротерм в придонные океанические воды благоприятствует продуктивности и разнообразию хемобактерий и бентосной микробиоты. Клетки некоторых микробов обладают высоким потенциалом извлечения из растворов химических соединений и комплексов благородных металлов, сорбируя их внутриклеточно и/или перимембранно (Павлова и др., 2019). При смене окислительных условий и обстановок на восстановительные, происходит распад ионов и комплексов с высвобождением металлов, которые вследствие собирательной кристаллизации постадийно организуются в следующем порядке: малые металлокластеры (моно- или многоэлементные) \rightarrow наноразмерные твердые частицы (коллоидно-дисперсные и субмикроскопические) \rightarrow микроразмерные массивные зерна, в том числе многокомпонентные (Иванов и др., 2021).

В железомарганцевых корках присутствует как собственно самородное золото, так и природные его соединения с серебром и медью, а также сульфиды металлов. Ассоциация в корках золота с самородными элементами (серебром, медью), сульфидами железа, меди, цинка и других металлов также свидетельствует, по всей видимости, о биогеохимических восстановительных процессах, проявленных локально, что связанно с неравномерным распределением в первичном железомарганцевом осадке реакционно-способного органического вещества. Микроорганизмы могли играть значительную роль в биосорбции и накоплении металлов и изменении их состояния, с образованием нано- и микрочастиц самородных элементов и интерметаллических соединений. По вышеприведённым данным, скопление микрочастиц золота в КМК может достигать значительных количеств.

Гидротермальные флюиды обогащены золотом относительно морской воды примерно в 1000 раз (Kenison Falkner, Edmond, 1990), чем объясняют его высокие концентрации и в глубоководных полиметаллических сульфидах (Halbach et al., 1989; Hannington et al.,1991; Lizasa et al., 1999). Характерной чертой золотой минерализации в низкотемпературных гидротермальных железомарганцевых корках является трехкомпонентный состав (Ag-Au-Cu) микрочастиц. Присутствие такого золота в гидрогенных корках указывает на соучастии в золотой минерализации гидротермальных процессов и дополнительном поступлении гидротермального вещества. Пластинчатая и угловатая морфология микрочастиц золота может рассматриваться как свидетельство их инситного формирования, в отличии от сглаженных микрозерн с признаками перемещения, что установлено в субстрате железомарганцевой корки DR92-11 с подводной горы "Медведь Гамми». Поставка гидротермального золота происходила в периоды вулканотектонической активизации тихоокеанской плиты, а его осаждение вероятно сопряжено с процессами биоминерализации.

Периоды неотложения и разрушения (дезинтеграции) железомарганцевых корок связываются с глобальными эпохами вулканотектонических активизаций тихоокеанской

литосферы. В результате этих перестроек в кайнозойское время происходило возобновление вулканизма на юрско-меловых подводных горах и гайотах Тихого океана (Перетяжко и др., 2023). В северо-западном и северо-восточном сегментах Тихого океана формировались мелкие наложенные вулканические постройки (Мельников и др., 2016; Мирлин и др., 2019). Дополнительная поставка золота гидротермами в эпоху кайнозойской вулканотектонической активизации могла быть причиной повышенных концентраций Au в изученных железомарганцевых корках на подводных горах и полиметаллических сульфидных рудах окраины океана (Михайлик и др., 2014в; Mikhailik et al., 2021).

5.2. Геохимия ртути в железомарганцевых корках Тихого океана.

В центральной части Тихого океана в гидрогенных железомарганцевых корках гайотов количество ртути по данным Дж. Хейна с соавторами (2013) изменяется от 9.3 до 36 мг/т. Проведенные нами исследования показывают, что гидрогенные корки гайотов (рис. 5.7) могут обогащаться ртутью до 4120 мг/т, (табл. 5.3). Такой факт был зафиксирован для корок гайота Сет, хребет Маркус-Уэйк.

В настоящее время высокое содержание ртути (> 1000 мг/т) установлено только в железомарганцевых образованиях, связанных с разгрузкой подводных гидротерм в различных геодинамических обстановках, (Toth, 1980; Озерова, 1986; Михайлик и др., 2012), с максимальным значением в Тихом океане - 9892 мг/т (Hein et al., 2005).

В океане элементарная ртуть (Hg^0) является широко распространенным элементом и фиксируется на всех глубинах. Поверхностные воды обычно пересыщены Hg^0 , где её количество составляет 50% общего объема. Этот элемент поступает из атмосферы (около 90%) в виде элементарной ртути (Hg^0), а также из речных стоков как Hg^{2+} (Mason, Fitzgerald, 1993; Mason et al., 1994; Stein et al., 1996; Laurier et al., 2004; Fitzgerald et al., 2007; Kieber et al., 2008; Ehrlich, Newman, 2009; Leopold et al., 2013). Гидротермы в незначительной степени обогащают ртутью придонную воду и осадки (Mason, Fitzgerald, 1993; Leopold et al., 2013).

Концентрации ртути в железомарганцевых образованиях разного генезиса с-з Пацифики могут изменяться в широких пределах (Батурин и др., 2012; Михайлик и др., 2012). Причем более высокие концентрации этого элемента отвечают гидротермальным образованиям (табл 5.4). Так, к примеру, корки Курильской островной дуги концентрируют ртуть от 490 до 2400 мг/т (Батурин и др., 2012). Эти значения сопоставимы с гидротермальными корками Японского моря, где установлена концентрация Нg в интервале 445-1860 мг/т (Михайлик и др., 2012). КМК экваториальных гайотов характеризуются более низким количеством ртути от 53

Номер образца	Нд мг/т	M	естоположение	Минеральный состав					
14Д28-01	148	17							
14Д28-02л	112	idc							
14Д28-03	104	Ŭ I	гайот	D					
14Д28-04	90	Bbl	Конебу	Вернадит					
14Д28-05	85	ОН	100,009						
14Д28-06	53	Лај							
08Д68-1-01	117	ел							
08Д68-1-02	105	ar	Гайот Говорова	Верналит					
08Д68-1-03	81	Σ							
40Д03-2-01	91	Mare							
40Д03-2-02	83	Map	шалловы острова,	Верналит					
40Д03-2-03	62		гайот МА-40						
B13-1/1	4120			D					
B13-1/2	1830			Вернадит					
B13-2/1-1	795								
B13-2/1-2	577			P					
B13-2/2-2	577			Вернадит					
B13-2/2-3	918			Франколит					
B13-2/4	179		X 7 M						
B13-2/7-3	275	[M]	ркус-Уэйк горы						
B13-2/7-4	651		гайот Сет						
B13-2/5	849								
B13-2/7-1	732			_					
B13-2/7-2	294			Вернадит					
B13-2/2-1	1220	-							
B13-2/3-1	1150	_							
B13-2/3-2	1290	_							
EM-01	146	E.							
EM-02	91	şõ							
EM-03	43	×p(гайот						
EM-04	26	й	Йомей	Верналит					
EM-05	31	КИ	(CKP 431 DSDP)						
EM-06	49	bc	(CKB. +51 DSD1)						
EM-09	54	LI O							
Д13-1	49	2da	п						
Л13-5	85	Ĭ	Подводная гора	Верналит					
Д13-7	127	ИЛ	Детройт						
SO178-5-4/1	178	e		6					
SO178-5-4/2	350	do	трог Кашеварова	Вернадит					
B 15-87	490	Σ							
B17-40	860	06	TC.						
B17-41	810	ICF	курильская	омп O_2 , редко асоолан, асоолан-					
B24-34	680	- OX	островная дуга	бузерит, тодорокит					
B17-43	2400	ΪŐ							
2069/2-A1	1430	o							
2069-2-5	445	e Ko	вулк. Беляевского						
1343-6	1860	ор		Тодорокит, бернессит, пиролюзит а					
1945	975	Япо м	вулк. Медведева						

Таблица 5.3. Содержание ртути в железомарганцевых короках с-з Пацифики.

Составлена по данным Михайлик и др., 2009; 2012; 2014; 2018; Батурин и др 2012.

до 148 г/т (табл. 5.4). Причем максимальные концентрации наблюдаются в фосфатизированых слоях, которые по мнению М.Е. Мельникова (2005), могли формироваться при участии гидротерм. Обломки ЖМО скважины 431 DSDP (гайот Йомей) содержат Hg 25-146 мг/т (Михайлик и др., 2012). В формировании ЖМО этого гайота также могли принимать участие гидротермальные растворы (Мельников, 1993). КМК гайота Детройт содержат от 49 до 127 мг/т Нд. Здесь максимальное количество этого металла установлено в слое, который максимально был подвержен гидротермальной проработке (Михайлик и др., 2014б). Удивительно, но гидрогенные железомарганцевые корки трога Кашеварова, Охотское море (Михайлик и др., 2009), могут накапливать ртуть в количестве отвечающем для гидротермальных образований. Здесь ртуть имеет значения 178-350 мг/т (табл. 5.4) (Михайлик и др., 2012), хотя гидротермальная деятельность в этом районе не проявлена. Более того, ЖМО котловины Дерюгина в районе «Баритовых гор» (тонкие корочки в виде «экватариальных» поясков на галечном материале ледового разноса, поднятые в 54-м рейсе НИС «Академик М.А. Лаврентьев», 2011 г) концентрируют ртуть (42 мг/т) втрое ниже, чем окружающий осадок (Михайлик и др., 2012), где по данным А.С. Астахова с соавторами (2007) развита активная современная эндогенная флюидодинамика. Исходя из вышесказанного следует вывод, что высокие концентрации ртути не всегда указывают на гидротермальный источник.

Ртуть в морской воде является очень реакционноспособной и характеризуется коротким временем пребывания – 350 лет (Gill, Fitzgerald, 1987). Её концентрация глубже термоклина низкая и изменяется в небольшом пределе (1 - 5 рM kg⁻¹) (Gill, Fitzgerald, 1987), а региональные различия по концентрации Hg в морской воде не могут объяснять различия её содержания в типичных гидрогенных железомарганцевых корках. Накопление ртути в таких образованиях возможно только за счет её дополнительной поставки при выщелачивании пород богатых органикой гидротермальными флюидами (Hein et al., 2005).

Содержание ртути в гидрогенных железомарганцевых корках станции В13-1 (гайот Сет) изменяется в пределах 1830-4120 мг/т, а для корок станции В13-2 от 179 до 1290 мг/т (табл. 5.3). Наибольшей концентрацией ртути характеризуется образец В13-1/1, драгированный с небольшого холма на вершине гайота Сет. По морфологии и минералого-геохимическим критериям железомарганцевые корки гайота Сет соответствуют КМК экваториальной Пацифики (Михайлик и др., 2018).



Рис. 5.7. Расположение станций отбора железомарганцевых корок (табл. 5.3): 1 – станции драгирования, 2 – скважина глубоководного бурения (скв. 431 DSDP), 3 – номер станции.

Высокие концентрации ртути могут отражать присутствие собственных минеральных форм ртути, в частности сульфидов. Исследования сколов образцов КМК гайота Сет в сканирующем электронном микроскопе не выявили собственных минеральных форм ртути, что дало основание предположить сорбционный механизм вовлечения ртути в вещество КМК. Использование метода термического разделения показало отсутствие свободной ртути (Hg⁰), температура перехода которой в газообразное состояние происходит при температуре 150-160°С (Таусон и др., 1995). Пики перехода ртути в газообразное состояние были зафиксированы при 247 и 571 °С, что соответствует физически сорбированной (рис. 5.8а) и изоморфной (рис. 5.8б) формам, соответственно.

Современные исследования природной эмиссии ртути в гидросферу показали, что её количество напрямую зависит от глобальных климатических изменений (Krabbenhoft, Sunderland, 2013). Повышение температур ведет к таянию ледников и зон вечной мерзлоты, которая занимает около 25% всей площади суши. А, как известно, почвы являются одним из основных концентраторов ртути (1.15×10^6 т (Selin, 2009)) на поверхности Земли. В результате, в арктических областях возрастает эмиссия ртути, которая является источником для её накопления в более низких широтах (Sonke, Heimbürger, 2012). Периоды потепления

характеризуются влажным климатом, что в свою очередь увеличивает поставку Нд в океаны с ложлевой водой. Такая закономерность зафиксирована при изучении кокколитофораминиферовых илов в керне скважины 1006А ОДР пробуренной в Карибском море. Было показано, что в период между 300 и 1300 тыс. лет назад наибольшее содержание ртути в колонке осадков относится к межледниковым периодам (Kita et al., 2013). Накопление Нg происходило за счет её аккумуляции из морской воды фитопланктоном, живущим в нижней части фотического слоя морской воды. Пелагические осадки олиготрофных зон (красные глубоководные глины) Тихого океана характеризуются низким потоком ртути – 0.25 µг м⁻² год ¹, в отличие от эвтрофных областей, где поток ртути на порядок выше - 2.25 μ г м⁻² год⁻¹ (Mason, Fitzgerald, 1996). Содержание растворенной элементарной Hg (РЭР) в поверхностной морской воде периферии океанов зависит от её температуры и изменяется сезонно. Вывод основан на результатах пятилетних исследований в Южно-Китайском море. Летом количество РЭР примерно в 3-4 раза выше, чем зимой (Tseng et al., 2013). Более того, изменение содержания газообразной ртути в надводном слое атмосферы наблюдается при суточных колебаниях температуры поверхностной воды в биологически продуктивных районах центральной части Тихого океана (днём увеличение, ночью уменьшение) (Fitzgerald et al., 1984). Приведенные данные свидетельствуют о ведущей роли органического вещества в накоплении ртути, как на суше, так и в океане, что связывается с её биогенностью (Ehrlich, Newman, 2009). Наибольшим концентратором этого элемента в морских обстановках низких широт могут быть карбонатные отложения с биогенным углеродом.



Рис. 5.8. Пики перехода ртути в газообразное состояние при термической деструкции образцов железомарганцевых корок. а – образец В13-1/1, б – образец В13-2/2-2

Формирование корок станции B13-1, драгированных с холма высотой около 20 м, расположенного на вершинном плато гайота Сет, началось около 3.51 млн лет назад (Михайлик и др., 2018) в этап завершения плиоценовой вулкано-тектонической активизации (6 - 3 млн лет) (Kennett et al., 1977). В это время, вероятно, произошло внедрение магматического тела (Долгаль и др., 2015) в мощную (до 1000 м) карбонатную толщу («шапку») гайота Сет (Hein et al., 1997). В результате этого геологического события произошла активизация разломов, по которым происходила поставка ртути низкодебетными гидротермальными растворами в придонную воду. Её накопление здесь осуществляется сорбцией в большей степени железистыми гидроксидами (Koschinsky, Hein, 2003), вероятно, в виде хлоридных или органометаллических комплексов. Подобный механизм предложен Д. Хайном с соавторами (Hein et al., 2005) для объяснения высоких концентраций ртути в железомарганцевых корках смешанного гидротермально-гидрогенного генезиса на подводной горе в пределах Калифорнийского бордерленда, в фундаменте которого залегают высокоуглеродистые сланцы, являющиеся дополнительным источником Hg.

Формирование железомарганцевых корок со станции В13-2 началось в позднем палеоцене (около 60 млн лет назад), причем содержание Нд в КМК этой станции возрастает от древних слоев к молодым (Михайлик и др., 2018).. Эти данные свидетельствуют о длительной постепенно возрастающей эмиссии ртути в придонную морскую воду низкодебетными гидротермальными флюидами в течение многих миллионов лет по разломам вне зависимости от вулкано-тектонических событий, а также глобальных изменений климата на Земле и согласуется с выводами Н.А. Озеровой (1986). С другой стороны корреляционные связи между ртутью и элементами, маркирующими экзогенный и эндогенный источники, указывают на гидрогенное накопление ртути в КМК станции В13-2 с дополнительным гидротермальным привносом. В период роста КМК на северном склоне гайота Сет поставка ртути в них происходила гидрогенным путем и концентрации, скорее всего, были близки количеству ртути в КМК Магеллановых гор (Михайлик и др., 2012). На начальном этапе плиоценового вулканотектонического события произошло образованием делювиального свала КМК станции В13-2 ниже по склону от их коренного залегания. Протяженный интервал драгирования (около 1200 м) станции В13-2 не может дать точной географической привязки отбора обломков железомарганцевых корок. Впоследствии происходило обогащение КМК ртутью путем её сорбции механизмом аналогичным при её накоплении в вершинной части гайота. В большинстве образцов станции В13-2, обогащенных фосфором изоморфная форма ртути может свидетельствовать о замещении ею кальция в структуре франколита и/или вернадита, вследствие близости их ионных радиусов.

Таким образом, высокое содержание ртути в КМК гайота Сет является дополнительным доказательством их способности выступать в роли регистраторов вулкано-тектонических активизаций океанической плиты. Аномально высокая концентрация ртути (4120 мг/т) в молодом плиоцен-четвертичном слое КМК гайота Сет могла сформироваться только при дополнительном гидротермальном источнике.

Глава 6. Распределение химических элементов между основными минеральными компонентами.

При оценке региональных различий химического состава морских ЖМО исследователь сталкивается с проблемой оценки вклада поступавшего в первичный железомарганцевый осадок аутигенного и аллотигенного вещества. С геохимической точки зрения, под аутигенными можно понимать химические элементы, поступавшие из местных, локальных источников (придонной и поровой морской воды, местных гидротерм), реализуемые в диагенезе в аутигенных минералах железа и марганца. Ко второй группе можно отнести элементы дальнего приноса, входивших в состав терригенных алевритовых и глинистых частиц, или пепловый материал островных дуг, континентальных и внутриплитных океанических вулканов, разносимый эоловым путем, космическую пыль, современные экологические загрязнения и другие поступления.

Вторым важным моментом является оценка роли основных минеральных компонент ЖМО в сорбции из морской придонной и поровой воды микроэлементов, рудных и редкоземельных элементов в процессе накопления железомарганцевого осадка. При длительном росте океанических железомарганцевых корок неоднократно происходили процессы сорбции и десорбции микроэлементов, и катионный обмен, что осложняет общую картину формирования состава полиметаллических руд, каковыми сейчас признаются ЖМК и КМК. Изучение распределения химических элементов в основных минеральных компонентах ЖМО позволяет полнее выявить природный механизм накопления редких и редкоземельных элементов, оценить влияние тех или иных геологических процессов на концентрирование ценных металлов, а также способствовать разработке оптимальных технологий их извлечения при разработке ЖМО.

В окраинных морях, при высоких скоростях поступления терригенных алевритовых и глинистых частиц с суши, эпизодического поступления гидротермального и пеплового вулканического материала, оценка вклада тех или иных источников в рудонакопление затруднена. К этому следует добавить и высокую биопродуктивность окраинных морей, геохимическую роль органического вещества отмирающих планктонных и бентосных организмов. Реакционно-способное органическое вещество способно как сорбировать микроэлементы из морских и поровых вод, так и создавать локальную среду диагенеза во время роста ЖМО. Компонентный анализ способствует установлению связей и форм нахождения химических элементов в различных фракциях составляющих железомарганцевые образования.

215
6.1. Распределение химических элементов по минеральным компонентам в железомарганцевых корках северной Пацифики

Результаты селективного растворения показывают, что в независимости от общего количества марганца в пробе его переход во вторую вытяжку, в основном, составляет более 93% (табл. 6.1). Исключением является проба DR59-11/1, где при валовой концентрации марганца 4.06%, лишь 86.3% от общего количества связывается с марганцевыми оксидами, а около 12% - с оксигидроксидами железа (табл.6.1). В остальных пробах доля марганца связанного с третьей компонентой не превышает 6.56%. Количество железа перешедшего в вытяжку, при растворении оксигидроксидов железа, изменяется в широких пределах 7.34 -92.8%. До 15.8% железа может содержаться в марганцевой компоненте. Корки открытой части океана в своем составе содержат от 65.6 до 92.8% железа в третьей компоненте. Довольно большое количество этого элемента содержится в остаточной компоненте, до 28.0%. Причем при едином минеральном составе и близких значениях валовой концентрации железа (Fe = 20 -22.5%), за исключением проб DR23-5 (Fe = 11.8%) и DR59-11/1 (Fe =16.2%), распределение железа между минеральными компонентами сильно различается. В островодужных образцах количество железа связанного с третьей компонентой изменяется в широких пределах. К примеру, при общем содержании железа 15.5% в пробе В17-11 его количество связанного с третьей компонентой составляет 90.4%, а в пробе So249-124/20 при валовой концентрации Fe 0.88% его количество связанного с оксигидроксидами железа составляет 30.9% (рис. 6.1, табл. 6.1). Основное количество железа не связанного с оксигидроксидами сосредоточено в остаточной компоненте.

В задуговых бассейнах гидрогенные корки максимально концентрируют марганец в компоненте II (98.3-99.3%), а количество железа в вытяжке III составляет 73.5-76.3% от общего его количества (Иванова и др., 2019), что попадает в интервал концентрации этого элемента в гидрогенных корках северной Пацифики. Гидротермальные корки также характеризуется практически полным переходом (до 99.5%) марганца во вторую вытяжку, а объём железа в третьей вытяжке составляет от 59.8 до 69.0% (Михайлик и др., 2017). В сумме с данными по гидротермальным образованиям островных дуг становится очевидным, что в гидротермальных разностях не только гидроксиды являются доминирующей формой железа. Оно также может преобладать в остаточной компоненте, так как компонента I содержит ничтожное количество этого элемента, а его присутствие в компоненте оксидов марганца является следствием вхождения Fe в структуру вернадита и является особенностью гидрогенного генезиса Fe-Mn образований.

Основное количество титана в корках сложенных вернадитом содержится в железистой компоненте (58.6% - 90.1% от его общего содержания). Увеличение его количества в остаточной компоненте (от 51.8 до 93.2%) является характерной чертой для корок, формирующихся в условиях приконтинентального литогенеза (Михайлик и др., 2017), где валовая концентрация титана на порядок ниже, чем в образцах корок из открытой части океана. является Исключением образец B17-43/1, где количество титана связанного с оксигидроксидами железа составляет 60.5% от его общего количества. Валовая концентрация Ті в этой пробе составляет 0.36% и близка к значению в образце DR59-11/1 (Ті - 0.47%), отличающегося наибольшим количеством терригенного материала.

В работе (Khanchuk et al., 2018) показано распределение титана в минеральных компонентах образцов ЖМО в зависимости от геодинамической обстановки формирования. В этом исследовании, помимо ЖМО, были привлечены результаты исследования современных осадков впадины Дерюгина Охотского моря, а также гидротермальные железные корки (охры, умбры) со склонов локальной впадины Филиппинского моря.

Результаты анализов свидетельствуют о том, что компонента I характеризуется минимальными величинами содержания титана (сотые и тысячные доли %). Наименьшие значения характерны для гидротермальных как железных, так и марганцевых разностей (0.08 - 0.3 г/т). Концентрации титана увеличиваются в гидрогенных корках в окраинных морях, а также диагенетических конкрециях и биогенно-терригенных осадках (0.11 - 0.53 г/т). И затем возрастают в кобальтмарганцевых корках гайотов по мере удаления от континента (0.85-1.00 г/т) к середине океана (1.06 - 1.53 г/т).

В марганцевой компоненте (II) также установлены невысокие содержания титана. Минимальные значения определены во всех гидротермальных отложениях и осадках (0.04 – 6.4 г/т). Выше концентрации в гидрогенных корках окраинных морей (10 – 97 г/т) и на гайотах (6 – 83 г/т, а в единичных слоях возрастают до 153 г/т). Высокие значения характерны для диагенетических конкреций (151 г/т).

В железистой компоненте (III) наблюдается максимальная изменчивость в содержании титана. Гидротермальные образования (как железные, так и марганцевые) содержат минимум титана (1.2 – 55 г/т). Немного выше значения отмечены в осадках (104 – 157 г/т), далее они повышаются в диагенетических конкрециях (692 – 1193 г/т) и окраинноморских гидрогенных корках (792 – 4982 г/т) и максимальных величин достигают в гидрогенных корках гайотов (5534 – 11282 г/т).



Рис. 6.1. Процентное соотношение макроэлементов в минеральных компонентах железомарганцевых корок. 1 – компонента I, 2 – компонента II, 3 – ф компонента III, 4 – компонента IV

	DR2-2 DR23-5											
	Компонента І	Компонента II	Компонента III	Компонента IV	Сумма	вал	Компонента І	Компонента II	Компонента III	Компонента IV	Сумма	вал
						Макроэлементы (г/т)						
Si	1962	1170	14657			70900	9685	802	9154			154900
Ti	0.250	43.44	8208	2774	11025	11400	0.25	65.98	4499	1034	5600	5800
Al	10.71	338.2	3922	9923	14194	14900	17.0	298	5176	28976	34467	38200
Fe	2.26	18152	120956	37594	176705	184200	3.97	15092	87099	20377	122572	118100
Mn	47.13	210352	3291	993	214684	212400	129	153718	3476	320	157643	157800
Ca	11688	5889	68.9	2229	19876	20900	6710	2997	66.3	10301	20074	22300
Mg	5350	1414	224	2159	9148	10100	2853	3224	499	5004	11580	13300
Κ	2598	868	114	2254	5835	6100	2530	1851	157	4415	8953	9600
Р	7.73	22.5	1890	585	2506	2600	6.07	104	1407	51.20	1569	1600
						Рудные элементы (г/т)						
Co	0.12	2472	109	14.2	2596	2829	0.12	999	53.01	12.80	1065	1172
Ni	40.4	2218	222	28.6	2509	2774	22.9	3356	152	17.11	3548	3607
Cu	25.9	191	656	66.5	940	1052	21.1	330	93.1	35.8	480	499
Zn	16.0	239	86.4	30.2	372	435	78.2	1536	755	70.6	2440	2596
Pb	<ПО	22.6	1059	0.87	1083	1323	<ПО	28.3	548	2.23	578	585
Мо	0.08	2.42	357	52.9	412	437	0.13	219	91.2	35.1	346	344
V	0.11	318	180	42.3	541	524	0.08	2.93	355	0.63	358	357
						Микроэлементы (г/т)						
Li	0.32	0.56	0.29	3.35	4.54	4.63	7.11	5.46	1.01	9.19	22.8	22.6
Be	0.18	0.73	3.09	0.73	4.75	4.98	0.08	0.45	1.59	0.51	2.64	2.75
Sc	0.11	0.02	15.7	3.82	19.7	16.5	0.18	0.01	12.2	8.21	20.6	20.1
As	0.43	5.57	110	64.1	181	191	0.41	2.07	77.4	1.83	81.8	83.1
Rb	0.91	0.95	0.06	7.92	9.85	11.6	0.527	1.55	0.55	17.1	19.8	20.5
Sr	425	866	5.64	31.7	1330	1316	201	475	16.3	129	822	833
Hf	0.004	0.10	12.9	1.32	14.3	14.6	0.002	0.04	8.52	0.43	9.00	8.85
Та	0.001	0.02	0.14	0.14	0.31	0.91	<ПО	0.00	0.19	0.12	0.332	0.36
W	0.001	0.09	59.6	12.3	72.1	72.1	<ПО	0.042	27.4	0.47	27.9	27.5
Tl	24.2	97.6	6.91	<ПО	128	121	2.620	58.3	12.7	<ПО	73.7	75.8
Th	0.04	0.01	67.4	60.2	128	118	0.027	0.00	23.5	15.2	38.7	36.6
U	7.24	0.69	7.44	10.0	25.4	10.7	2.43	0.70	3.21	0.64	6.99	5.33

Таблица 6.1. Концентрация элементов в минеральных компонентах железомарганцевых корок Северной Пацифики.

	Продолжение таблицы 6.1.											
Zr	0.01	0.18	721	88.6	810	890	0.02	0.08	516	23.2	539	546
Nb	0.001	0.02	44.9	10.8	55.8	61.2	0.00	0.01	20.9	1.30	22.2	21.4
Ba	5.13	1389	130	80.0	1605	1676	2.97	1407	184	135	1730	1739
					Реди	коземельные	элементы и иттрий (г/т)		•			
Y	4.19	108	42.0	16.5	171	191	2.36	47.6	34.1	5.79	89.9	90.1
La	2.32	245	37.6	49.4	335	381	0.87	75.3	32.1	17.4	125	132
Ce	0.37	1142	435	619	2197	2656	0.30	416	362	172	952	958
Pr	0.71	54.2	16.2	24.4	95.6	116	0.292	18.9	10.4	7.21	36.9	38.0
Nd	3.76	199	65.1	89.4	358	406	1.55	71.7	40.9	27.4	141	150
Sm	1.22	41.1	16.7	28.5	87.7	99.5	0.51	18.0	13.1	7.36	39.0	39.1
Eu	0.28	8.87	4.42	5.22	18.8	22.5	0.14	3.93	3.40	1.42	8.92	9.57
Gd	1.23	40.2	17.5	21.0	80.1	89.8	0.71	17.4	13.5	5.48	37.1	38.2
Tb	0.18	6.73	3.52	2.38	12.8	14.1	0.085	2.52	2.39	0.51	5.52	5.83
Dy	0.95	33.1	22.0	9.28	65.4	68.6	0.44	13.6	14.8	1.79	30.7	30.8
Но	0.17	6.16	4.11	1.30	11.7	12.1	0.082	2.45	2.43	0.26	5.24	5.35
Er	0.41	16.5	12.3	2.86	32.2	32.6	0.21	6.71	6.75	0.65	14.3	14.7
Tm	0.04	2.00	1.99	0.23	4.29	4.41	0.024	0.92	1.02	0.05	2.03	2.11
Yb	0.27	11.8	13.8	1.38	27.3	27.8	0.15	5.78	6.94	0.38	13.3	13.1
Lu	0.04	1.76	1.95	0.18	3.95	3.96	0.026	0.85	0.98	0.05	1.92	1.87
			DR-59-11/1						DR-59-1	1/2		
	Компонента	Компонента	Компонента	Компонента	Сумма	вал	Компонента	Компонента	Компонента	Компонента	Сумма	вал
	1	11	111	IV	-	Макроэ	пементы (г/т)	11	111	IV	2	
Si	839	1010	14599	198552	215000	215000	1288	1095	19503	86414	108300	108300
Ti	0.21	3.09	2759	1945	4708	4700	0.18	20.62	5193	1060	6274	6400
Al	16.18	217	3677	39999	43910	46300	8.16	299	3459	15516	19283	20200
Fe	15.56	8007	124340	33174	165537	162100	3.22	15596	147975	26885	190459	200100
Mn	253	35724	5007	414	41399	40600	46.69	159925	4249	298	164519	162300
Са	3129	1050	126	15636	19941	20700	9080	4051	28.78	3612	16772	18400
Mg	1864	647	699	7497	10708	11000	4570	1453	397	1987	8408	9300
K	1351	517	270	5697	7836	7500	2369	723	25.54	2437	5555	5600
Р	6.96	80.80	1717	118	1923	1900	9.738	<ПО	2598	285	2893	3100
	1	1	1			Рудные	элементы (г/т)	1	1	1		
Со	1.62	471	12.5	6.88	492	499	0.07	969	50.9	5.56	1026	1176
Ni	3.77	151	61.6	10.3	227	226	13.8	1045	192	14.8	1266	1297
-		•		•	•	•		•	•	•	•	

продолжение таоли

										продолж		пцы 0.1.
Zn	11.3	98.0	141	47.7	298	301	15.2	191	219	43.8	470	487
Cu	7.01	24.5	213	33.0	278	283	13.8	46.4	512	73.0	646	637
Pb	0.001	8.58	479	0.15	487	472	0.001	10.3	804	0.60	815	811
V	0.07	85.4	163	83.4	332	348	0.11	310	301	34.6	647	621
Мо	0.01	0.24	24.2	1.25	25.7	25.9	0.08	1.86	436	17.0	455	444
						Микр	оэлементы (г/т)					
Li	0.62	0.44	1.41	7.29	9.77	9.69	1.91	0.83	0.31	2.54	5.60	5.62
Be	0.08	0.33	1.38	0.67	2.48	2.34	0.12	0.48	3.14	0.50	4.25	4.47
Sc	0.17	0.01	12.8	10.1	23.1	20.4	0.09	0.006	12.5	3.27	15.9	14.6
As	0.28	0.92	91.3	11.4	103	104	0.46	3.45	175	40.2	219	205
Rb	0.26	0.67	0.35	19.1	20.4	20.4	0.71	0.60	0.04	7.66	9.02	9.06
Sr	172	259	21.8	181	635	659	325	779	10.7	69.6	1186	1201
Hf	0.002	0.01	7.25	0.53	7.80	7.42	0.003	0.07	10.0	0.78	10.9	10.13
Та	<ПО	0.003	0.16	0.09	0.25	0.29	0.001	0.01	0.32	0.07	0.41	0.41
W	<ПО	0.01	6.01	0.39	6.41	6.11	0.002	0.05	66.1	5.81	72.0	72.3
T1	0.04	0.62	0.68	0.00	1.35	1.40	4.11	20.7	4.24	0.00	29.1	28.9
Th	0.05	0.00	14.9	13.2	28.1	27.7	0.02	<ПО	20.1	21.8	41.9	41.2
U	1.00	0.08	1.11	0.82	3.03	3.16	2.70	0.56	5.07	1.07	9.4	9.48
Zr	0.03	0.07	476	29.4	506	496	0.02	0.07	705	58.9	764	757
Nb	0.001	0.006	17.9	2.57	20.4	20.2	<iio< td=""><td>0.005</td><td>35.6</td><td>5.27</td><td>40.9</td><td>38.1</td></iio<>	0.005	35.6	5.27	40.9	38.1
Ba	4.35	392	230	186	813	812	5.59	1359	238	109	1713	1717
					Ред	коземельные	е элементы и иттрий (г/т)					
Y	1.52	18.33	41.8	5.96	67.6	67.2	4.28	91.0	94.4	10.2	199	195
La	1.14	41.5	72.8	9.52	124	125	2.11	172	89.6	39.0	303	316
Ce	0.61	100	278	26.0	406	396	0.13	381	366	166	915	929
Pr	0.29	8.71	21.9	2.48	33.4	31.9	0.55	32.5	29.3	16.4	78.8	78.4
Nd	1.48	34.0	81.7	9.14	126	128	3.02	126	126	62.9	319	315
Sm	0.43	6.04	21.2	2.13	29.9	29.9	0.91	26.1	29.2	18.2	74.4	74.7
Eu	0.12	1.42	5.21	0.48	7.24	7.34	0.22	5.47	9.61	3.12	18.4	18.5
Gd	0.52	6.53	20.9	1.68	29.7	30.1	1.07	26.0	39.8	13.1	80.0	79.3
Tb	0.07	0.97	3.29	0.18	4.53	4.34	0.16	4.15	5.65	1.21	11.2	11.6
Dy	0.36	5.08	16.1	0.88	22.5	22.6	0.86	24.1	33.4	4.48	62.9	62.3
Но	0.06	0.90	2.97	0.18	4.13	3.95	0.17	4.38	6.30	0.64	11.5	11.5
Er	0.15	2.40	8.01	0.51	11.1	10.5	0.41	12.0	17.8	1.43	31.6	31.0

										Продолже	ение табл	ицы 6.1.
Tm	0.01	0.31	1.12	0.05	1.51	1.41	0.0:	1.56	2.68	0.11	4.40	4.28
Yb	0.10	1.90	7.14	0.39	9.54	9.24	0.20	9.24	17.1	0.70	27.3	27.1
Lu	0.01	0.28	1.04	0.05	1.39	1.31	0.04	1.36	2.40	0.09	3.91	3.89
			DR65-6/1	•				·	DR65-6	5/2		
	Компонента І	Компонента II	Компонента III	Компонента IV	Сумма	вал	Компон І	ента Компонента II	Компонента III	Компонента IV	Сумма	вал
					•	Макро	элементы (г/т)				•	•
Si	1157	1237	20239	120267	142900	142900	122	5 839	21860	74175	98100	98100
Ti	0.17	10.49	5122	1253	6387	6400	0.20	19.1	6812	733	7565	7600
Al	10.1	211	3988	22831	27041	29500	8.50	297	4591	12086	16983	18700
Fe	6.97	11600	184011	3567	199185	201800	7.9	10993	186905	19846	217753	225100
Mn	65.3	100082	3689	245	104081	102200	41.7	146792	2574	222	149630	149800
Ca	6894	2926	91.2	5254	15164	17000	969	3 4213	79.0	3013	17004	18500
Mg	3675	985	580	3737	8978	9900	489	5 1320	802	1715	8734	9500
K	1953	701	58.0	4135	6847	7600	207	5 586	2.96	2039	4703	5000
Р	8.91	11.6	2968	130	3119	3100	10.0	92.3	3132	134	3369	3600
						Рудны	е элементы (г/т)					
Со	0.18	1057	40.6	5.50	1104	1134	0.0	1134	53.7	19.3	1208	1291
Ni	10.5	421	171	9.65	612	610	23.2	1242	228	38.6	1533	1582
Zn	13.4	205	168	34.6	421	424	13.2	212	206	129	561	616
Cu	7.41	25.6	292	22.1	347	351	7.40	26.6	391	29.9	455	472
Pb	<ПО	16.6	1007	0.31	1024	987	<П() 16.3	1302	0.27	1318	1304
V	0.10	208	223	38.6	470	477	0.10	307	272	101	681	657
Мо	0.06	0.84	201	3.82	205	205	0.09	1.65	499	10.2	511	508
					-	Микр	элементы (г/т)				-	-
Li	0.21	0.57	0.60	6.62	8.01	7.83	0.12	0.53	0.18	4.19	5.02	4.34
Be	0.10	0.49	2.49	0.53	3.63	3.42	0.13	0.56	3.06	1.80	5.55	5.06
Sc	0.13	0.01	13.8	3.67	17.6	17.9	0.10	0.01	11.5	4.38	16.0	15.7
As	0.41	2.17	159	16.3	178	180	0.4	3.15	214	19.3	237	237
Rb	0.40	0.73	0.15	17.8	19.0	18.6	0.6	0.60	0.05	7.15	8.39	8.46
Sr	323	635	21.8	87.4	1068	1075	400	811	20.1	62.7	1294	1335
Hf	0.002	0.04	11.3	0.56	11.9	11.8	0.00	2 0.06	11.8	0.44	12.3	11.9
Та	<ПО	0.009	0.19	0.17	0.38	0.47	0.00	1 0.01	0.39	0.06	0.47	0.59
W	<ПО	0.03	32.9	1.50	34.4	33.1	0.00	2 0.05	70.6	2.31	72.9	70.0
T1	0.23	4.98	2.04	<ПО	7.26	7.24	4.77	6 20.6	4.30	<ПО	29.7	28.0

										Продолже	ние табл	ицы 6.1.
Th	0.03	0.00	31.1	19.9	51.0	50.6	0.01	0.002	30.6	3.41	34.0	32.4
U	3.48	0.29	3.41	0.41	7.60	7.41	3.24	0.48	5.11	0.70	9.52	9.90
Zr	0.02	0.01	708	31.0	739	735	0.02	0.05	790	26.5	816	850
Nb	<ПО	0.008	33.2	2.22	35.4	35.5	<110	0.008	42.5	2.68	45.3	44.3
Ba	5.00	877	303	144	1331	1338	5.64	1264	343	106	1719	1752
		•	•	•	Реди	оземельны	е элементы и иттрий (г/т)					
Y	2.75	59.0	79.2	7.50	148	152	4.26	89.0	94.1	9.29	196	213
La	1.49	108	91.8	29.1	231	237	2.03	183	115	44.5	346	347
Ce	0.21	268	382	119	770	780	0.17	426	450	190	1067	1131
Pr	0.35	19.8	26.3	10.5	56.9	55.0	0.47	29.3	32.6	16.3	78.6	77.0
Nd	1.90	73.5	111	42.1	229	224	2.64	114	137	64.3	319	315
Sm	0.56	13.5	28.0	9.92	51.9	52.3	0.78	19.7	30.4	17.2	68.0	71.0
Eu	0.15	3.26	7.60	1.95	13.0	13.2	0.21	4.90	7.73	3.03	15.9	18.0
Gd	0.72	16.1	31.5	7.83	56.1	58.2	1.04	24.6	34.2	13.6	73.4	78.0
Tb	0.10	2.42	4.97	0.76	8.26	8.12	0.14	3.63	5.98	1.23	11.0	11.5
Dy	0.55	13.2	28.8	2.76	45.4	44.3	0.79	21.9	36.1	4.43	63.2	62.8
Но	0.10	2.57	5.44	0.40	8.54	8.14	0.15	3.98	7.01	0.63	11.8	11.8
Er	0.26	6.96	14.4	0.93	22.5	22.3	0.38	11.0	20.0	1.38	32.7	32.5
Tm	0.02	0.90	2.24	0.07	3.25	3.07	0.04	1.43	2.96	0.10	4.55	4.46
Yb	0.16	5.39	14.1	0.49	20.2	19.4	0.25	8.56	19.5	0.64	29.0	28.6
Lu	0.02	0.80	2.09	0.06	2.99	2.82	0.04	1.26	2.78	0.09	4.18	4.09
			DR70-9/1						DR70-9	0/2		
	Компонента	Компонента	Компонента	Компонента	Сумма	вал	Компонента	Компонента	Компонента	Компонента	Сумма	вал
	1	11	111	IV		Макр	оэлементы (г/т)	11	111	1 V		
Si	1633	801	<00	133366	135800	135800	1140	583	<00	51467	53190	53190
Ti	<ПО <ПО	12.2	4962	1427	6401	6500	0.21	40.7	5472	2531	8044	8210
Al	15.7	198	4924	20957	26096	28200	12.9	333	2897	5090	8332	8660
Fe	7.97	10038	176936	28387	215369	211800	4.76	14001	143450	61368	218823	215135
Mn	118	99533	7007	188	106847	102500	22.5	211810	6010	1552	219394	217789
Са	7869	3780	93.7	4731	16473	17700	12403	7434	105	526	20468	21450
Mg	4094	1080	565	3541	9280	10000	5985	1540	343	1179	9048	9618
K	2114	701	630	3793	7238	7100	2529	715	316	949	4510	4334
Р	11.50	4.06	2995	142	3154	3300	12.94	174	2046	926	3160	3305
				1	-				-	-		

Продолжение таблицы 6.1.

						Рудные эле	менты (г/т)					
Со	0.56	1218	29.4	15.7	1263	1278	0.08	1710	214	72.32	1996	2162
Ni	15.6	397	284	65.3	762	798	33.0	1960	356	123	2473	2613
Zn	15.2	193	187	54.2	450	485	12.5	231	440	54.4	739	712
Cu	12.2	30.5	253	172	468	497	20.1	102	762	229	1114	1109
Pb	<ПО	18.8	999	0.99	1018	1078	<ПО	28.5	1142	34.1	1204	1506
V	0.10	242	165	53.3	461	499	0.12	453	406	55.0	914	923
Мо	0.11	0.73	147	28.1	176	195	0.09	3.91	622	326	952	985
						Микроэлем	менты (г/т)					
Li	1.29	0.40	0.44	4.47	6.61	6.84	0.16	0.48	0.04	2.09	2.79	2.27
Be	0.09	0.48	2.52	0.53	3.64	3.67	0.18	0.67	5.63	0.85	7.35	7.59
Sc	0.14	0.01	16.5	2.91	19.6	19.1	0.09	0.01	14.6	2.36	17.1	16.3
As	0.37	2.05	63.3	133	199	198	0.43	3.84	210	27.2	241	280
Rb	0.40	0.69	16.8	0.08	18.0	17.9	0.83	0.62	0.01	5.11	6.58	5.09
Sr	281	631	90.3	5.08	1008	1085	427	1156	8.70	21.0	1613	1707
Hf	0.002	0.04	10.0	2.37	12.4	12.3	0.003	0.07	7.86	1.62	9.56	12.6
Та	<ПО	0.01	0.06	0.41	0.48	0.47	0.001	0.01	0.16	0.51	0.69	0.73
W	0.002	0.03	27.8	4.12	32.0	32.1	0.003	0.06	83.0	23.3	106	122
Tl	0.63	7.68	0.42	0.001	8.74	9.00	32.63	126	1.09	0.002	159	173
Th	0.04	<ПО	43.6	11.6	55.3	58.4	0.007	<ПО	20.6	4.11	24.7	29.8
U	3.69	0.26	2.74	0.96	7.67	7.44	5.13	0.80	7.09	1.42	14.5	13.0
Zr	0.02	0.00	647	147	795	796	0.02	0.08	612	133	746	726
Nb	<ПО	0.01	18.2	7.42	25.6	39.9	0.001	0.01	49.7	6.57	56.33	54.8
Ba	4.77	856	418	58.4	1337	1321	4.22	1668	180	157	2010	2097
		•		•	Редн	соземельные эле	менты и иттрий (г/т)		•			
Y	2.77	52.8	70.3	14.7	140	154	3.81	98.0	72.7	13.2	187	224
La	1.61	106	116	17.8	242	249	1.73	209	214	12.4	437	408
Ce	0.38	289	487	78.6	855	890	0.14	682	1303	78.0	2063	1841
Pr	0.39	19.8	32.1	5.01	57.3	59.93	0.47	38.2	85.2	4.29	128	111
Nd	2.10	76.7	142	20.3	241	240	2.57	145	289	15.6	453	400
Sm	0.61	13.5	35.8	5.08	55.0	55.0	0.81	25.3	62.0	4.20	92.3	94.0
Eu	0.16	3.25	6.83	1.18	11.5	12.6	0.20	5.84	16.0	1.11	23.2	20.9
Gd	0.76	17.7	28.2	5.18	51.8	54.3	0.94	28.5	49.8	4.80	84.1	88.7
Tb	0.10	3.38	3.49	0.96	7.94	8.32	0.13	4.58	6.79	0.91	12.4	14.0

_										Продолже	ение табл	ицы 6.
Dy	0.57	22.8	15.6	5.37	44.3	44.8	0.73	25.8	37.2	5.57	69.3	73.2
Но	0.10	2.42	1.29	1.01	4.84	8.24	0.14	4.61	5.02	1.08	10.9	13.6
Er	0.26	8.52	8.92	2.79	20.5	22.2	0.36	12.7	10.4	3.16	26.7	37.0
Tm	0.03	1.45	1.21	0.40	3.10	3.05	0.04	1.68	2.08	0.48	4.29	5.27
Yb	0.18	5.09	2.65	1.35	9.29	19.4	0.25	9.93	15.3	3.19	28.7	32.8
Lu	0.03	0.74	0.38	0.19	1.36	2.80	0.04	1.80	1.72	0.46	4.03	4.79
			DR74-3						B17-11			
	Компонента І	Компонента II	Компонента III	Компонента IV	Сумма	вал	Компонента І	Компонента II	Компонента III	Компонента IV	Сумма	вал
						Макроэлеме	енты (г/т)					
Si	906	710	<ПО	104984	106600	106600	1251	684	<ПО	37865	39800	39800
Ti	0.28	17.4	4712	1504	6233	6400	0.79	0.9	2.2	10.1	14.0	15.0
Al	13.1	215	3905	17911	22044	23900	0.07	77.6	413	204	696	338
Fe	14.7	10032	175898	31055	216999	212200	84.4	3690	151817	12391	167982	15495
Mn	100	130678	7027	513	138319	139400	1439	270320	9656	408	281823	28086
Ca	9321	4796	121	3988	18227	19100	8389	7002	58.5	3681	19130	20883
Mg	4808	1298	399	3331	9836	10700	5574	8886	1330	1627	17417	16828
K	2245	775	466	3064	6550	6700	1819	3104	854	1646	7423	7591
Р	9.08	71.95	2997	298	3376	3500	12.80	9.00	6236	44.8	6303	6486
						Рудные элем	енты (г/т)					
Со	0.32	1312	40.1	60.0	1413	1538	0.10	14.0	7.31	0.30	21.7	20.8
Ni	29.3	984	172	103	1289	1371	3.22	10.8	7.91	1.69	23.6	27.7
Zn	16.0	186	198	42.8	443	470	1.24	2.35	4.49	1.36	9.45	15.8
Cu	8.44	21.5	280	56.0	366	395	0.16	2.48	1.48	1.37	5.50	3.36
Pb	<ПО	18.1	1102	12.3	1133	1138	<ПО	0.27	0.10	0.48	0.85	1.24
V	0.11	258	213	48.5	520	553	0.007	10.9	8.31	0.50	19.7	19.3
Mo	0.12	1.27	171	67.9	240	280	0.11	4.36	49.1	0.38	54.0	57.7
						Микроэлеме	енты (г/т)					
Li	0.24	0.48	0.08	7.49	8.30	7.91	101	17.8	6.05	1.87	127	126
Be	0.09	0.46	0.46	2.75	3.77	3.88	0.001	<ПО	0.01	0.004	0.01	0.04
Sc	0.13	0.01	2.46	13.7	16.3	16.1	0.01	0.15	3.32	0.05	3.54	0.18
As	0.39	2.62	186	29.5	219	206	0.17	0.01	77.0	0.84	78.0	77.3
Rb	0.39	0.67	0.03	14.8	16.0	15.5	0.76	1.82	1.95	7.77	12.3	11.1
Sr	323	791	13.6	57.0	1186	1213	320	598	78.63	141	1138	959
Hf	0.003	0.05	6.26	1.54	7.86	9.67	0.002	<ПО	0.01	0.01	0.02	0.04

ι.

										Продолже	ение табл	ицы 6.1.
Та	0.001	0.01	0.04	0.36	0.42	0.47	0.001	<ПО	0.002	0.002	0.005	0.007
W	0.002	0.04	23.2	9.15	32.4	39.3	0.005	0.01	63.5	1.29	64.83	65.2
T1	1.74	22.4	0.71	0.001	24.8	24.4	0.004	0.04	0.02	0.003	0.07	0.14
Th	0.05	0.001	42.4	11.1	53.5	62.3	0.001	<ПО	0.01	0.01	0.03	0.04
U	3.62	0.47	1.10	5.64	10.9	8.97	1.62	0.58	5.54	0.03	7.79	7.44
Zr	0.03	0.06	588	108	697	666	0.04	<ПО	1.67	0.45	2.17	2.90
Nb	0.001	0.00	5.59	20.8	26.4	34.5	0.002	<ПО	0.10	0.02	0.12	0.10
Ba	4.35	877	239	147	1268	1260	1.39	806	259	22.7	1089	1096
					Реди	соземельные эле	ементы и иттрий (г/т)					
Y	3.93	72.4	43.0	14.6	134	179	0.54	0.37	3.95	6.51	11.4	10.1
La	2.05	134	149	16.0	301	283	0.03	0.08	0.20	2.48	2.80	2.47
Ce	0.31	332	583	54.9	971	921	0.01	0.14	0.21	3.96	4.33	3.49
Pr	0.51	25.1	41.7	4.93	72.3	67.8	0.008	0.00	0.03	0.41	0.46	0.45
Nd	2.74	97.8	195	18.4	314	273	0.04	0.02	0.14	1.84	2.06	1.93
Sm	0.82	17.2	48.7	4.77	71.5	62.5	0.01	0.007	0.03	0.36	0.42	0.39
Eu	0.21	4.21	9.31	1.25	15.0	16.0	0.008	0.006	0.01	0.09	0.12	0.10
Gd	1.01	20.7	38.8	5.45	66.0	68.2	0.009	0.008	0.08	0.54	0.65	0.55
Tb	0.14	3.09	4.71	0.91	8.86	9.72	0.003	0.001	0.01	0.06	0.08	0.07
Dy	0.77	16.8	25.6	5.26	48.4	52.1	0.02	0.007	0.17	0.39	0.59	0.55
Но	0.15	3.25	3.44	1.01	7.85	9.69	0.006	0.002	0.05	0.10	0.16	0.16
Er	0.38	8.83	9.48	2.83	21.5	26.2	0.02	0.02	0.21	0.33	0.59	0.53
Tm	0.04	1.14	1.45	0.42	3.07	3.63	0.020	<ПО	0.03	0.05	0.09	0.08
Yb	0.26	6.80	9.16	2.65	18.9	22.0	0.01	0.007	0.29	0.34	0.66	0.59
Lu	0.04	1.00	1.30	0.38	2.72	3.21	0.004	0.001	0.06	0.07	0.13	0.12
			B17-43/1						B24-26			
	Компонента І	Компонента II	Компонента III	Компонента IV	Сумма	вал	Компонента І	Компонента II	Компонента III	Компонента IV	Сумма	вал
						Макроэле	менты (г/т)				•	
Si	972	971	16465	126192	144600	144600	475	287	939	177799	179500	179500
Ti	0.04	9.11	2125	1378	3513	3600	<00	17.92	59.11	674	751	800
Al	14.5	286	6681	21989	28972	30800	3.68	297	897	14234	15433	16200
Fe	6.18	10168	137231	37852	185256	182200	3.35	1611	10564	131691	143869	144200
Mn	126	110868	7210	231	118436	115600	103	136118	2760	300	139281	130600
Ca	6293	3045	38.07	3712	13088	15300	2846	2017	<ПО	5134	9997	11300
Mg	3610	2079	513.3	2244	8446	9800	1240	4962	1339	15935	23476	25100

										Продолже	ение табл	ицы 6.1.
K	2034	959	133.9	5045	8172	8600	2024	2976	822	21364	27186	28800
Р	16.23	1.81	3226	258	3503	3900	4.30	8.80	185	78.6	277	300
						Рудные э.	лементы (г/т)					
Со	0.11	596	65.1	7.73	669	697	0.006	14.9	1.38	3.62	19.9	20.2
Ni	23.8	2014	334	16.1	2388	2380	2.38	223	5.28	4.67	236	238
Zn	16.0	208	173	40.2	438	444	5.89	184	25.7	21.5	238	238
Cu	5.45	25.1	253	31.7	315	305	0.35	14.8	15.8	4.41	35.3	33.6
Pb	<ПО	7.60	584	24.6	616	618	<00	1.45	2.49	1.66	5.61	5.56
V	0.13	208	219	40.9	469	469	0.04	34.7	11.5	22.2	68.4	67
Мо	0.14	1.21	294	3.30	299	293	0.01	17.6	47.3	5.44	70.3	74.2
					-	Микроэл	ементы (г/т)				_	_
Li	4.74	2.51	2.10	5.84	15.2	16.1	237	35.62	10.5	18.3	301	300
Be	0.08	0.32	2.37	0.41	3.19	3.34	0.009	0.01	0.08	0.20	0.32	0.32
Sc	0.08	0.002	10.6	4.04	14.8	14.3	0.01	0.005	0.86	3.33	4.22	4.30
As	0.52	1.66	171	34.7	208	207	0.25	0.27	4.08	2.19	6.81	6.02
Rb	0.57	1.04	0.38	20.5	22.5	24.2	0.89	4.46	4.98	84.1	94.5	97.0
Sr	287	523	23.2	60.8	895	911	53.99	107	1.09	44.5	207	215
Hf	0.002	0.04	8.29	0.79	9.13	9.02	<по	0.002	0.13	0.22	0.36	0.35
Та	<ПО	0.01	0.40	0.18	0.59	0.54	<ПО	0.004	0.01	0.06	0.07	0.08
W	0.006	0.02	40.4	2.05	42.5	42.3	0.002	1.63	49.5	10.5	61.7	65.3
T1	4.60	21.9	8.85	1.30	36.6	36.1	0.04	12.4	3.78	3.64	19.9	19.6
Th	0.02	0.004	46.0	1.62	47.7	47.0	0.005	0.004	0.57	0.41	0.99	1.10
U	1.07	1.02	5.20	0.24	7.53	6.97	0.10	0.15	0.04	0.10	0.41	0.36
Zr	0.00	0.17	435	34.4	469	471	0.006	0.04	5.53	8.99	14.6	14.7
Nb	<ПО	0.007	26.9	4.00	30.9	28.0	<00	0.01	0.12	0.74	0.87	0.89
Ba	3.49	781	223	134	1143	1104	0.19	410	12.9	65.5	489	479
					Редн	коземельные эл	тементы и иттрий (г/т)					
Y	2.93	49.6	69.2	5.92	127	134	1.05	3.99	1.51	1.63	8.19	8.23
La	1.42	85.2	76.5	24.7	187	189	0.31	3.39	1.03	2.52	7.26	7.04
Ce	0.39	341	469	130	942	931	0.04	4.90	2.11	5.08	12.1	12.0
Pr	0.38	17.0	24.3	8.05	49.7	48.6	0.08	0.71	0.27	0.51	1.59	1.61
Nd	2.00	63.2	101	33.1	199	192	0.47	3.04	1.18	1.93	6.63	6.59
Sm	0.60	13.0	23.5	8.45	45.5	45.2	0.12	0.61	0.30	0.38	1.43	1.47
Eu	0.15	2.98	6.20	1.67	11.01	10.4	0.02	0.15	0.09	0.12	0.39	0.33

										Продолже	ние табл	ицы 6.1.
Gd	0.68	13.0	23.9	6.21	43.78	43.8	0.14	0.72	0.44	0.37	1.69	1.69
Tb	0.09	2.09	4.14	0.57	6.90	6.70	0.02	0.12	0.05	0.05	0.26	0.25
Dy	0.51	10.6	22.4	2.49	36.0	35.5	0.13	0.75	0.33	0.31	1.54	1.54
Но	0.10	2.12	4.24	0.36	6.83	6.64	0.03	0.17	0.07	0.06	0.33	0.33
Er	0.25	5.52	12.1	0.87	18.7	18.5	0.08	0.40	0.20	0.13	0.82	0.81
Tm	0.02	0.87	1.88	0.10	2.89	2.63	0.01	0.06	0.03	0.02	0.13	0.11
Yb	0.17	5.04	11.7	0.64	17.6	17.1	0.05	0.45	0.22	0.19	0.92	0.91
Lu	0.03	0.74	1.82	0.09	2.70	2.62	0.01	0.07	0.02	0.03	0.13	0.13
			B24-33]	B25-36/15	•		
	Компонента І	Компонента II	Компонента III	Компонента IV	Сумма	вал	Компонента І	Компонента II	Компонента III	Компонента IV	Сумма	вал
						Макроэл	ементы (г/т)					•
Si	548	742	1879	62531	65700	65700	348	453	860	42439	44100	44100
Ti	0.03	42.1	145	698	886	900	<110	45.3	551	642	1239	1100
Al	5.79	299	1743	17121	19169	19400	5.21	452	1327	14888	16673	17600
Fe	0.70	4632	21573	18931	45136	37200	0.09	3019	16012	7918	26949	24900
Mn	113	390462	1692	471	392740	382700	1076	416384	668	204	418333	411300
Ca	4788	5300	444	9434	19965	21400	7226	5131	<ПО	9803	22160	24500
Mg	2759	10916	341	4909	18925	20300	2412	10682	483	4624	18202	19800
K	2171	4626	171	2709	9677	10500	2061	5808	32.04	1417	9317	8900
Р	14.9	28.4	697	62.80	804	900	29.0	25.6	734	59.4	848	800
						Рудные эл	тементы (г/т)					
Со	0.01	38.5	7.92	4.92	51.4	52.3	0.07	90.2	12.4	3.65	106.	113
Ni	1.23	155	24.3	3.73	184	181	13.9	750	15.0	3.66	783	795
Zn	9.31	101	35.0	15.0	161	150	148	931	34.7	12.5	1125	1073
Cu	0.16	15.0	20.3	3.90	39.3	35.6	2.73	77.7	28.9	9.03	118	110
Pb	<ПО	0.15	4.38	1.72	6.27	5.39	<00	1.95	11.8	4.85	18.7	18.0
V	0.01	81.7	12.9	21.1	115	100	0.13	260	60.5	30.3	351	353
Мо	0.01	75.8	284	1.68	361	362	0.07	196	481	1.57	680	694
						Микроэл	ементы (г/т)					
Li	317	35.69	2.81	7.19	362	362	435	21.90	1.80	3.35	462	490
Be	0.006	0.01	0.06	0.12	0.20	0.19	0.009	0.01	0.06	0.08	0.16	0.18
Sc	0.02	<ПО	0.72	4.27	5.01	5.02	0.01	<ПО	1.36	4.06	5.44	5.23
As	0.55	0.26	32.7	1.54	35.1	35.3	1.22	0.72	50.4	0.65	53.0	56.9

п	~	1
Прололжение	таолины	61
продолжение	тастицы	····

Rb	0.76	3.34	0.60	10.8	15.5	15.4	0.67	2.89	0.16	4.41	8.14	8.31
Sr	137	412	3.45	83.9	636	633	138	377	0.74	59.2	575	558
Hf	<ПО	0.008	0.17	0.31	0.49	0.45	0.001	0.003	0.14	0.22	0.37	0.31
Та	0.001	0.002	0.009	0.04	0.05	0.05	<口0	0.003	0.01	0.02	0.04	0.04
W	0.001	1.11	71.5	2.94	75.6	80.6	<00	0.58	23.7	0.46	24.8	24.6
T1	0.02	0.38	0.11	0.04	0.57	0.55	0.30	9.29	0.22	0.06	9.88	9.91
Th	<ПО	<ПО	0.52	0.41	0.94	0.92	<ПО	0.001	0.58	0.22	0.81	0.73
U	0.62	0.70	0.41	0.11	1.86	1.79	0.708	1.25	0.68	0.08	2.73	2.54
Zr	0.00	0.25	8.64	11.4	20.3	19.3	<ПО	0.07	10.4	8.58	19.0	18.5
Nb	0.002	0.02	0.28	0.60	0.91	0.90	<ПО	0.03	0.38	0.39	0.80	0.81
Ba	2.86	2773	35.38	79.5	2890	2868	<口0	906	10.3	43.7	960	889
					Реди	коземельные эле	менты и иттрий (г/т)					
Y	0.85	7.56	3.62	3.41	15.45	15.47	2.64	8.62	8.25	2.58	22.11	21.10
La	0.12	5.88	1.00	3.08	10.09	9.33	0.35	7.34	2.53	2.17	12.41	11.19
Ce	0.00	7.15	2.07	6.33	15.57	15.10	0.02	7.65	5.98	4.83	18.49	17.44
Pr	0.03	0.93	0.30	0.92	2.19	2.15	0.09	0.94	0.92	0.71	2.67	2.51
Nd	0.19	3.91	1.34	4.10	9.56	9.30	0.60	3.77	4.01	3.22	11.62	11.05
Sm	0.06	0.78	0.40	0.91	2.16	2.09	0.18	0.65	1.13	0.71	2.67	2.55
Eu	0.01	0.20	0.12	0.24	0.59	0.57	0.04	0.18	0.29	0.20	0.72	0.69
Gd	0.08	1.04	0.62	0.80	2.56	2.57	0.24	1.04	1.46	0.67	3.42	3.41
Tb	0.01	0.14	0.10	0.12	0.38	0.37	0.04	0.14	0.26	0.09	0.53	0.50
Dy	0.08	0.94	0.75	0.68	2.45	2.41	0.24	0.94	1.61	0.50	3.30	3.21
Но	0.02	0.20	0.18	0.13	0.54	0.50	0.05	0.20	0.38	0.10	0.75	0.70
Er	0.05	0.59	0.50	0.39	1.54	1.43	0.16	0.71	1.03	0.25	2.16	2.09
Tm	0.00	0.08	0.07	0.05	0.22	0.22	0.02	0.10	0.19	0.04	0.36	0.32
Yb	0.04	0.50	0.61	0.38	1.55	1.52	0.13	0.58	1.37	0.28	2.37	2.30
Lu	0.00	0.08	0.08	0.04	0.22	0.20	0.02	0.10	0.21	0.04	0.38	0.32

So249-124/2

Компонента І		Компонента II	Компонента III	Компонента IV	Сумма	вал				
	Макроэлементы (г/т)									
Si	208	52.8	0	33507	33768	33768				
Ti	0.64	8.2	17.3	359	385	594				
Al	2.61	539	529	7947	9018	9558				
Fe	2.83	1310	2567	4419	8298	8783				

				продолже		цы 0.1.
Mn	1022	450069	8462	499	460052	457148
Ca	5876	12320	79.9	3159	21436	22533
Mg	778	7874	309	1948	10910	10588
K	731	2758	139	1229	4859	5192
Р	2.71	13.9	217	29.0	263	452
		Рудн	ые элементы (г	/T)		
Со	0.02	12.7	2.33	2.81	17.9	15.5
Ni	0.76	50.4	4.12	5.64	60.9	41.8
Zn	1.67	38.0	1.28	9.46	50.4	50.7
Cu	0.34	14.7	3.43	2.51	20.9	24.0
Pb	<ПО	0.47	0.26	0.61	1.35	2.03
V	0.04	65.8	5.22	16.7	87.8	82.1
Мо	0.09	838	244	6.12	1089	1091
		Мик	роэлементы (г/	(T)		
Li	623	139	3.02	5.38	770	796
Be	0.002	0.002	0.01	0.08	0.10	0.21
Sc	0.006	0.01	0.32	2.02	2.37	2.23
As	1.01	2.90	48.0	1.10	53.0	64.6
Rb	0.14	1.61	0.14	4.55	6.45	6.74
Sr	60.7	292	3.94	46.4	403	342
Hf	0.001	<ПО	0.03	0.18	0.21	0.24
Та	<ПО	<ПО	0.002	0.05	0.05	0.06
W	<ПО	0.23	0.81	0.20	1.25	3.70
Tl	0.02	1.52	0.13	0.04	1.72	1.67
Th	0.001	<ПО	0.10	0.15	0.25	0.39
U	0.21	0.77	0.17	0.07	1.23	1.24
Zr	0.009	0.00	1.81	6.66	8.48	12.4
Nb	<ПО	0.01	0.04	0.42	0.47	0.86
Ba	<ПО	487	17.2	44.3	548	459
		Редкоземельни	ые элементы и	иттрий (г/т)		
Y	0.58	2.76	1.46	1.62	6.44	6.37
La	0.08	1.68	0.41	1.45	3.64	3.35
Ce	0.02	2.80	1.48	3.31	7.63	7.58
Pr	0.02	0.28	0.15	0.41	0.88	0.88

Продолжение	таблины	6	1
продолжение	таолицы	υ.	1.

Продолжение таблицы 6.1.

						1
Nd	0.13	1.09	0.68	1.74	3.65	3.86
Sm	0.04	0.20	0.18	0.40	0.83	0.86
Eu	0.01	0.05	0.05	0.13	0.24	0.24
Gd	0.05	0.26	0.25	0.43	1.00	0.97
Tb	0.009	0.03	0.04	0.05	0.14	0.15
Dy	0.05	0.25	0.27	0.30	0.89	0.94
Но	0.01	0.06	0.06	0.06	0.20	0.21
Er	0.04	0.19	0.19	0.17	0.60	0.64
Tm	0.00	0.02	0.02	0.02	0.08	0.09
Yb	0.03	0.13	0.18	0.15	0.50	0.59
Lu	0.005	0.02	0.02	0.02	0.07	0.08

В алюмосиликатной компоненте (IV) меньше всего титана содержится в гидротермальных железных корках (3.9 – 40 г/т), а в гидротермальных марганцевых его на порядок больше (68 – 470 г/т). Близкими величинами характеризуются гидрогенные корки гайотов Йомей (170 г/т), Сет (380 г/т) и Магеллановых гор (62 – 617 г/т). Несколько выше содержание титана в гидрогенных корках окраинных морей (244 – 1160 г/т) и Маршалловых островов (380 – 1311 г/т). В этих же пределах содержится титана в диагенетических конкрециях (290 – 1344 г/т). Максимальные значения выявлены в терригенных осадках (1543 – 2980 г/т) и гидрогенных корках гайота Детройт (2050 – 2540 г/т), расположенного в непосредственной близости к континенту.

Относительное распределение титана в минеральных компонентах ЖМО и терригенных осадках С-З Пацифики приведено на рис 6.2. и свидетельствует о видимом различии между указанными генетическими типами. Во всех гидрогенных ЖМО большее количество титана содержится в компоненте III (в среднем 69% - окраинноморские и 87% - океанские гайоты) и компоненте IV (29% и 12%, соответственно). Диагенетические и гидротермальные образцы ЖМО, а также современные осадки показывают иное распределение. Эти данные свидетельствуют о том, что распределение титана в минеральных компонентах ЖМО С-З части Тихого океана является дополнительным критерием их генетической типизации.

Фосфор, в независимости от геодинамической обстановки формирования корок, в большей степени связан с оксигидроксидами железа. В этой компоненте он концентрируется в пределах от 64.8 до 98.9% (рис. 6.1, табл. 6.1) от общей его концентрации в пробе. Оставшаяся часть сосредоточена в остаточной компоненте. Незначительная его часть содержится в компоненте I и II (в сумме не более 6.42% от валовой концентрации).



Рис. 6.2. Относительное распределение титана в минеральных компонентах терригенных осадков и железомарганцевых образований различного генезиса в С-З Пацифике

Минимальное количество кальция (15.7% от общего его количества) в карбонатной компоненте наблюдается в образце DR59-11/1. Основная его часть в этой пробе сосредоточена в остаточной компоненте, что является следствием большого содержания терригенной примеси. В целом количество кальция в первой компоненте в корках открытой части океана изменяется в пределах 33.4-60.6% от общей его концентрации. Довольно большая часть этого элемента содержится в марганцевой компоненте (до 36.6%). Для островодужных образований кальций в первой компоненте может достигать 48.1% (образец D17-43/1), что сопоставимо с корками открытой части океана. Для остальных образцов этой группы часть кальция в первой компоненте изменяется в узком пределе 24.0 – 32.6% от общего его количества. В образце So249-124/20 в компоненте I содержится максимум Ca – 57.5%.

Алюминий и кремний имеют наибольшую концентрацию в остаточной компоненте (рис. 4, табл. 3), что отражает их вхождение в аллотигенные минералы. Максимальное количество алюминия в оксигидроксидных компонентах отмечена в пробе B17-11, где его концентрация достигает 59.4% в компоненте III от общего содержания.

Литий в корках океана в преобладающей доле содержится в остаточной компоненте (до 90.2%). В двух образцах DR23-5 и DR59-11/2 треть лития содержится в первой компоненте, а в образце DR70-9/1 на долю карбонатной компоненты приходится около 20% лития от общего его количества в образце. Близкие концентрации лития с корками гайотов в минеральных компонентах имеет образец B17-43/1 (табл. 3). В остальных островодужных корках литий концентрируется в карбонатной компоненте до 94.2% от общего его количества.

Основная часть бария содержится в марганцевой компоненте в независимости от места формирования образцов. Порядка 30% этого элемента отмечается в вытяжке оксигидроксидов железа образца DR70-9/1. В остальных корках открытой части океана концентрация Ва в железистой компоненте изменяется от 8.15 до 22.8. В островодужных образцах также прослеживается значительная вариация концентрации бария в железистой компоненте от 1.22 до 23.8% от его общего количества в пробе. Концентрация бария в минеральных компонентах не зависит от его общего количества в пробе. Основное количество стронция содержится в карбонатной и марганцевой компонентах. Рубидий и цезий сосредоточены в остаточной компоненте.

Более 92% от общего количества кобальта (табл. 6.1.) содержится в марганцевой компоненте в образцах железомарганцевых корок гайотов и разломных зон, за исключением образца DR70-9/2, в котором его количество во второй компоненте составляет 85.6%. В островодужных образцах часть кобальта (до 33.6%, обр. B17-11) сосредоточена в железистой

компоненте. До 18% (обр. В24-26) этого металла может содержаться в остаточной компоненте. Никель относится к элементу группы марганца и основная его часть сосредоточена в компоненте марганцевых оксидов. Однако некоторые образцы, как открытой части океана, так и островных дуг содержат треть этого элемента в компоненте оксигидроксидов железа от общего его количества в пробе. Для образца DR70-9/1 этот показатель равен 37.3%, а для B17-11 – 33.5%. Основная часть цинка сосредоточена в марганцевой и железистой компонентах. Количество цинка связанного с оксигидроксидами железа может составлять 59.6% в корках открытой части океана, а для островодужных образцов его доля в этой компоненте не превышает 47.5% (табл. 3).

Оксигидроксиды железа являются главными концентраторами меди в корках гайотов и разломных зон. На их долю приходится от 54.1 до 86.0% от общего количества Cu. В образце DR23-5 основная её часть (63.0%) сосредоточена в марганцевой компоненте. В ней доля меди возрастает в корках островных дуг (от 38.1 до 70.0%). Исключением является образец B17-43/1, в котором распределение меди по минеральным компонентам близко коркам открытой части океана. Свинец, на более чем 95% от общего его количества, концентрируется в третьей компоненте во всех образцах гайотов и разломных зон, а также образце B17-43/1 (94.8%). В остальных островодужных образцах повышается количество цинка в марганцевой компоненте до 35.1%, а в остаточной – до 29.7%. Похожее распределение по минеральным компонентам наблюдается у сурьмы.

Цирконий, скандий, необий, мышьяк, вольфрам и молибден в корках открытой части океана связаны в основном с оксигидроксидами железа. В островодужных образованиях часть молибдена переходит в марганцевую компоненту (табл. 6.1), а для остальных элементов растет их доля в остаточной компоненте. Скандий концентрируется в третьей и четвертой компонентах, причем в корках гайотов его количество превалирует в третьей компоненте, а в островодужных образованиях возрастает доля этого элемента в остаточной компоненте.

Карбонатная компонента практически не накапливает РЗЭ и иттрий (табл. 6.1). Эти элементы в основном содержатся в марганцевой и железистой компонентах, хотя на остаточную компоненту может приходиться до 32.6% (для Sm в пробе DR2-2) от их общей концентрации. В образце B17-11 основным концентратором РЗЭ является остаточная компонента. На ее долю приходится от 51.3 до 91.5% РЗЭ от их валовой концентрации. С увеличением массы РЗЭ растет их доля в железистой компоненте в этом образце. Здесь же отмечена наименьшая концентрация РЗЭ в марганцевой компоненте. Максимальное количество РЗЭ связанных с марганцевой компонентой, отмечено для легких РЗЭ в глубоководных образованиях открытой части океана. Здесь на долю лантана приходится более 70 % (образец DR2-2). Согласно полученным данным для большинства образцов корок наиболее типичным является распределение РЗЭ, где с увеличением атомного числа элемента растет его количество в железистой компоненте, а в марганцевой уменьшается. Однако в пробах DR70-9/1, DR70-9/2 и DR74-3 наблюдается инверсия содержаний РЗЭ между марганцевой и железистой компонентами. Максимально количество РЗЭ в остаточной компоненте наблюдается у островодужных образцов характеризующихся низкой суммой РЗЭ

Предыдущие исследования распределения элементов в минеральных компонентах гидрогенных железомарганцевых корок показали, что распределение элементов между двумя основными компонентами, оксидом марганца и оксигидроксидом железа, можно объяснить простой моделью сорбции (Koschinsky, Hein, 2003), связанной с неорганическим нахождением элементов в морской воде. Свободные катионы, щелочные и щелочноземельные металлы, Со, Ni, Zn, и частично Y, преимущественно сорбируются в гидрогенных корках на отрицательно заряженной поверхности MnO₂. Все нейтральные или отрицательно заряженные катионы (Cd, Hg, T(l)), карбонатные комплексы (Cu, Y, Pb и U), гидроксиды (Be, Sc, Ti, Fe, Zr, Nb, In, Sn, Sb, Te, Hf, Ta, Bi, Th, Tl(III)), а также оксианионы (V, Cr, As, Se, Mo, W) связываются со слабо положительно заряженной поверхностью аморфной компоненты FeOOH. Органическое комплексообразование элементов в глубоких горизонтах толщи морской воды, по-видимому, не имеет большого значения (Koschinsky, Halbach, 1995; Koschinsky, Hein, 2003).

Основное внимание в данной работе мы уделим рудным элементам, выделяющимся высокими значениями коэффициента накопления, такие как Co, Cu, Ni, и Mo, а также группе РЗЭ и иттрия. Распределение остальных элементов по минеральным компонентам имеют общие черты с ЖМО центральной (приэкваториальной) части Тихого океана (Koschinsky, Hein, 2003).

Для всех гидрогенных корок северной Пацифики основное количество кобальта сосредоточено в марганцевой компоненте (более 92%), что согласуется с данными для гидрогенных корок, залегающих в экваториальной Пацифике и Атлантике (Koschinsky, Hein, 2003). Однако количество кобальта в этой компоненте в образце DR70-9/2, представленного «антрацитовым» слоем, уменьшается до 85.6%. Часть Со переходит в железистую компоненту, обогащая ее до 10.7%, от валового состава. При послойном исследовании КМК Магеллановых гор и Маршалловых островов установлено, что асболан-бузерит (частота встречаемости до 7%), 5Å-минерал (3%), тодорокит (3%) чаще отмечаются в нижней части разреза — слое I-1 и реликтовом (R) слое (Мельников, 2005). Присутствие этих минералов может указывать на частичную гидротермальную поставку вещества на ранних стадиях формирования корок - в конце позднего мела - палеоцене. Это же подтверждается детальными электронно-микроскопическими исследованиями КМК Канарских островов (Атлантический океан), где

самые древние слои сложены гидротермальными минералами (Marino et al., 2019)). Исходя из близости морфологии антрацитовых слоёв экваториальной и северной Пацифики, можно предположить, что формирование этого слоя в КМК гайотов северного звена Императорского хребта также могло быть подвержено гидротермальному влиянию. Более того, в гидротермальных корках Курильской и Алеутской островных дуг количество кобальта в железистой компоненте составляет 11.7 - 15.4% (табл. 6.1) от его общего количества. В гидротермальных корках Северо-Фиджийской котловины окисигидроксидная железистая компонента концентрирует кобальта до 55.2%, при этом на долю остаточной компоненты остается не более 3% (Koschinsky, Hein, 2003). В наших же островодужных гидротермальных образцах алюмосиликатная компонента содержит кобальта от 3.44 до 15.8% (табл. 6.1). Такие предполагают наличие собственных минералов кобальта. требует величины что дополнительных специализированных исследований. Изучение распределение кобальта по минеральным компонентам в КМК Магеллановых гор (гайот Говорова) и Маршалловых островов (гайот Зубова) показывает, что до 39% Со может содержаться в железистой компоненте (Mikhailik et al., 2019). В строении этих юрско-меловых гайотов установлены наложенные кайнозойские вулканические конуса и купола (Мельников и др., 2016), что указывает на подводную вулканическую деятельность и последующую поствулканическую гидротермальную активность. Таким образом, содержание кобальта в железистой компоненте в КМК, скорее всего, указывает на дополнительный гидротермальный источник этого элемента.

Результаты анализов гидрогенных КМК Тихого и Атлантического (Koschinsky, Hein, 2003) океанов показывают, что основная часть меди связана с гидроксидной железистой компонентой, а в гидротермальных образованиях до 2/3 меди сосредоточено в марганцевой компоненте. Так в гидротермальной Fe-Mn корке подводного купола, расположенного в 47 км к ССЗ от о. Чагулан в Алеутской островной дуге, в марганцевой компоненте содержится 86% меди при её общей концентрации 12 511 г/т (Михайлик и др., 2022). Считается (Гурвич, 1998), что большая часть поступающих металлов с гидротермальными флюидами фиксируются в сульфидных или оксигидроксидных минералах, и что чистый гидротермальный поток металлов в океан является незначительным. Однако показано, что органические соединения связываются с металлами и стабилизируют их в гидротермальных флюидах и как следствие увеличивается поток металлов в Мировой океан, в частности проведенные оценки для меди составляют 14%, от общей её поставки (Sander, Koschinsky, 2011). В этой же работе указано, что аналогичная роль в органическом комплексообразовании прослеживается и для гидротермальных потоков других металлов, таких как марганец и цинк. Следовательно, взаимное комплексообразование меди и марганца с органическим веществом, должно отражаться на повышении концентрации меди, связанной с гидроксидами марганца в ЖМО, что мы и наблюдаем. Интересным остается

тот факт, что при изучении геохимии минеральных компонент гидрогенных корок из областей с высокой биопродуктивностью и отсутствием признаков гидротермальной деятельности (в данном случае это корки центральной части Охотского моря (наши не опубликованные данные)), довольно большое количество (до 60%) меди содержится в марганцевой компоненте. Возможно, что степень биопродуктивности поверхностных вод влияет на перераспределение меди по минеральным компонентам за счет её комплексообразования с органическим веществом.

Для Ni были предложены две основные формы нахождения в морской воде - Ni $^{2+}$ и NiCl $^+$ (Byrne, 2002). Поэтому основная часть металла должна сорбироваться отрицательно заряженной марганцевой компонентой. Наши данные показывают, что около 90% общего растворенного Ni присутствует в марганцевой компоненте в независимости от генезиса ЖМО. Однако небольшое его количество переходит в железистую компоненту. Можно предположить, что данная ситуация может быть следствием неполной селективности процедуры извлечения или аналитических неопределенностей. Однако проведенные нами дополнительные экспериментальные аналитические работы по выяснению объёма растворения каждой из компонент, заключающаяся в изменении времени обработки реактивом, соотношения навескареактив, изучение структурного состояния вещества после каждой кислотной вытяжки показывают, что каждая из компонент высвобождает заключенные в ней элементы на 95-97%. При этом разрушение остальных компонент не происходит (Иванова и др., 2019). По данным (Shock et al., 1999; Liu et al., 2012; Jansson, Liu, 2020) в гидротермальном флюиде никель также находится в хлоридной форме, которая по данным компонентного анализа склонна к сорбции марганцевыми минералами. Таким образом, присутствие никеля в железистой компоненте, вероятно, указывает и на иные формы нахождения этого металла в морской воде и требует более детальных исследований.

Данные компонентного анализа показывают, что в большей степени в гидрогенных железомарганцевых образованиях Мо связан с оксигидриксидами железа в различных регионах Мирового океана. Молибден присутствует в морской воде в степени окисления +VI, преимущественно в виде хорошо растворимых частиц MoO₄²⁻ (Byrne, 2002), а в гидротермальных флюидах он присутствует в виде хлоридных комплексов (Brugger et al., 2016). Экспериментальные данные показали, что синтетический δ-MnO₂ (Mn компонента) является доминирующим поглатителем Мо (Kashiwabara et al., 2011). Однако, наши и литературные (Koschinsky, Hein, 2003) данные последовательного селективного растворения природных гидрогенных Fe-Mn корок показывают, что Мо связан с гидроксидами Fe. В связи с недосыщенностью морской воды Mn, выпадение его минералов вследствие химического осаждения вряд ли возможно. Вопросы о ведущей роли бактерий в формировании Fe-Mn

отложений (биоминерализация) постоянно рассматриваются (Ehrlich H.L., Newman, 2009, Wang et al., 2019; Zemskaya et al., 2022). Молибден является биологически важным микроэлементом, который входит в состав конечного компонента цепи дыхательных ферментов бактерий (Ehrlich H.L., Newman, 2009). Несмотря на низкие концентрации молибдена в гидротермальных флюидах различных геологических обстановок (Trefry et al., 2014; Ho et al., 2018), известны гидротермальные Mn корки с его высоким содержанием (до 2100 г/т) (Moorby et al., 1984) Таким образом, мы предполагаем, что концентрирование Mo в железистой компоненте гидрогенных железомарганцевых образованиях отражает их возможную биоминерализацию при гидрогенном генезисе ЖМО. А поглощение молибдена из морской воды оксидами марганца связано с пересыщением окружающей морской воды марганцем во время гидротермальной деятельности.

6.2 Распределение РЗЭ по минеральным компонентам железомарганцевых корок

Как было показано ранее сорбция РЗЭ и иттрия в морской воде, в большей степени, осуществляется за счет оксигидроксидов железа (Дубинин, 2006). Однако может происходить перераспределение редких земель между двумя главными компонентами и часть РЗЭ связывается с марганцевыми оксидами (Ханчук и др., 2015, Prakash et al., 2012).

По данным А.В. Дубинина (2006) содержание РЗЭ в осадочных породах увеличивается с уменьшением размерности фракции. В образце D13 с гайота Детройт отмечено высокое содержание РЗЭ (около 16 % от общего объема пробы) в алюмосиликатной составляющей по сравнению с КМК станции 506 (экваториальная Пацифика, Bau M., Koschinsky, 2009), (табл. 4.3). Она представлена аллотигенными минералами пелитовой размерности. Наличие большого количества пелитового вещества в рудной массе и объясняет дополнительный источник РЗЭ в образце D13 гайота Детройт, увеличивающий их валовое содержание. Так сумма РЗЭ в компоненте IV КМК гайота Детройт составляет 650 г/т, а КМК ст. 506 – 0.95 г/т (Bau M., Koschinsky, 2009). За вычетом терригенной составляющей концентрации РЗЭ в КМК этих двух районов близки, и составляют 1381 г/т для гайота Детройт, 1274 г/т – станции 506 (Bau M., Koschinsky, 2009).

В КМК гайота Детройт суммы РЗЭ в рудных компонентах примерно равны: марганцевая - 25,5% и железистая - 23,3% (табл. 6.2); но большая часть все же сосредоточена в марганцевой компоненте (рис. 6.3). В КМК центральной Пацифики наоборот, максимальная концентрация редких земель приурочена к железистой компоненте (ΣРЗЭ ≈ 68%, табл. 1). Поскольку аутигенные минералы редких земель в процессе формирования ЖМО не образуются (Дубинин, 2006), то причиной такого распределения РЗЭ между северными и приэкваториальными КМК может проявляться в особенностях состава морской воды.



Рис. 6.3 Распределение РЗЭ в минеральных компонентах КМК гайота Детройт. *1* – I компонента (легко выщелачиваемые катионы и карбонаты); *2* – II компонента (оксиды Mn); *3* – III компонента (гидроксиды Fe); *4* – IV компонента (остаточная алюмосиликатная) (Ханчук и др., 2015).

Талица 6.2. Содержание редкоземельных элементов и иттрия в минеральных компонентах КМК гайота Детройт (Ханчук и др.. 2015) и экваториальной части Тихого океана (станция 506) (Bau M.. Koschinsky. 2009)

		КМК	гайота Детро	йт	КМК станции 506					
	Компонен	Компонен	Компонен	Компонен	вал	Компонен	Компонен	Компонен	Компонен	вал
	та І	та П	та Ш	та IV		та І	та П	та III	та IV	
			г/т			г/т				
La	1.919	150	33.7	49.2	257	4.10	91.4	104	0.151	200
Ce	0.742	515	271	270	1071	0.26	157	388	0.5	546
Pr	0.443	21.6	11.2	18.4	60.3	0.71	6.71	23.4	0.023	30.8
Nd	2.727	83.5	47.6	89.3	257	4.12	25.7	104	0.088	134
Sm	0.764	14.3	11.8	22.1	57.2	1.07	3.55	20.6	0.016	25.2
Eu	0.204	3.34	2.83	5.00	13.6	0.35	1.05	5.63	0.005	7.04
Gd	1.063	16.5	12.3	18.5	59.1	2.22	6.83	27.1	0.019	36.2
Tb	0.132	2.33	2.28	2.55	8.55	0.28	0.94	4.21	0.002	5.43
Dy	0.711	12.4	14.7	11.8	46.1	1.85	6.30	27.6	0.016	35.8
Y	3.573	58.8	42.4	21.1	142	13.9	60.8	113	0.107	187
Но	0.136	2.43	2.98	1.87	8.74	0.46	1.63	6.43	0.003	8.52
Er	0.343	6.41	9.09	4.15	23.4	1.32	4.98	20.0	0.01	26.3
Tm	0.033	0.76	1.47	0.48	3.31	0.16	0.67	3.17	0.002	4.01
Yb	0.198	4.65	10.2	2.53	21.4	1.01	3.97	21.2	0.01	26.2
Lu	0.035	0.68	1.51	0.36	3.05	0.19	0.69	3.34	0.002	4.22
ΣREY	13.0	893	475	518	2031	32.0	372	871	0.953	1276

Примечание: компонента I - легкосвязанные ионы и карбонаты; компонента II - оксиды марганца; компонента III - гидроксиды железа; компонента IV остаточные алюмосиликаты по (Koschinsky A., Halbach, 1995)

Как известно, РЗЭ в морской воде представлены в виде положительно заряженных моно-(РЗЭСО₃⁺) и отрицательно заряженных дикарбонат ионов (РЗЭ(СО₃)₂⁻) (Byrne, 2002). В морской воде (pH ~ 7,9) на поверхности гидрогенных КМК оксидная марганцевая компонента (pH_{нпз} = 2.0-2.8; НПЗ – нулевой поверхностный заряд) формирует сильно отрицательно заряженный потенциал и, следовательно, к ней будут притягиваться положительно заряженные монокарбонатные комплексы лантаноидов (REYCO₃⁺). В меньшей степени с марганцевой компонентой будут ассоциироваться свободные ионы лантаноидов $P33^{3+}$, а также другие редкие в морской воде комплексы (LnSO₄⁺, LnOH⁺², LnCl⁺²). Аморфные Fe-гидроксиды (pH_{нпз} = 8,5), формирующие слабо положительный поверхностный заряд в морской воде (pH ~ 7,9) будут сорбировать отрицательно заряженные частицы, в основном P3Э(CO3)₂⁻.

Натурные наблюдения показывают, что воды северной Пацифики характеризуются более высокими содержаниями растворенного CO_2 и низкими значениями pH по отношению к приэваториальной части океана (https://www.ncei.noaa.gov). Следовательно, высокоширотная толща воды в большей степени обогащена моно- и дикарбонат ионами, которые образуют комплексные соединения с РЗЭ. Согласно (Byrne, 2002), при понижении pH в морской воде начинают преобладать положительно заряженные монокарбонатные комплексы РЗЭ, которые ассоциируются с (MnO_2)⁻. Табл. 6.3 демонстрирует изменение соотношения между моно- и дикарбонат ионами редких земель в морской воде в зависимости от её величины pH. Приведенные значения согласуются и подтверждают наши выводы.

Таким образом, механизм накопления РЗЭ гидрогенными корками северной Пацифики отличается от экваториальной области Тихого океана. Это обусловлено особенностями гидрохимического состава морской воды в районе формирования КМК. Полученные автором новые данные (Михайлик и др., 2023) дополняют ранее проведенное исследование и указывают, что высокоширотные гидрогенные корки, формирующиеся вблизи континента, могут содержать от 20 до 70 % (табл 6.1) отдельных РЗЭ в марганцевой компоненте

Повышенные концентрации РЗЭ в КМК северных широт относительно экваториальной части Тихого океана, может являться следствием наличия большого количества пелитового аллотигенного материала в высокоширотных корках, являющегося дополнительным сорбентом РЗЭ из морской воды.

Применение нами метода математической статистики для выявления межэлементных связей не позволило установить значимые корреляционные зависимости РЗЭ как к железу, так и Ca, Mn, Si и Al (рис. 6.4) в Fe-Mn корках Японского моря.

Таблица 6.3. Вариация процентного соотношения моно- и дикарбонат ионов РЗЭ $(LaCO_3^+/La(CO_3)_2^-)$ при разных величинах, а также константы равновесия по (Byrne, 2002) в морской воде (S 35‰, t 25 °C)

			pH	=7.20	pH=8.35		
Элемент	Отношение моно- и дикарбонат ионов РЗЭ	Константа равновесия	LnCO3+	Ln(CO3)2-	LnCO3+	Ln(CO3)2-	
			%	%	%	%	
La	LaCO3+/La(CO3)2-	pQ2 = 8.47	94.90	5.10	56.86	43.14	
Ce	CeCO3+/Cd(CO3)2-	pQ2 = 8.34	93.24	6.76	49.42	50.58	
Pr	PrCO3+/Pr(CO3)2-	pQ2 = 8.20	90.91	9.09	41.45	58.55	
Nd	NdCO3+/Nd(CO3)2-	pQ2 = 8.15	89.91	10.09	38.69	61.31	
Sm	SmCO3+/Sm(CO3)2-	pQ2 = 7.97	85.48	14.52	29.42	70.58	
Eu	EuCO3+/Eu(CO3)2-	pQ2 = 7.89	83.04	16.96	25.75	74.25	
Gd	GdCO3+/Gd(CO3)2-	pQ2 = 7.95	84.90	15.10	28.47	71.53	
Tb	TbCO3+/Tb(CO3)2-	pQ2 = 7.72	76.81	23.19	18.99	81.01	
Dy	DyCO3+/Dy(CO3)2-	pQ2 = 7.69	75.55	24.45	17.95	82.05	
Y	YCO3+/Y(CO3)2-	pQ2 = 7.89	83.04	16.96	25.75	74.25	
Но	HoCO3+/Ho(CO3)2-	pQ2 = 7.59	71.05	28.95	14.81	85.19	
Er	ErCO3+/Er(CO3)2-	pQ2 = 7.53	68.13	31.87	13.15	86.85	
Tm	TmCO3+/Tm(CO3)2-	pQ2 = 7.45	64.01	35.99	11.18	88.82	
Yb	YbCO3+/Yb(CO3)2-	pQ2 = 7.55	69.12	30.88	13.68	86.32	
Lu	LuCO3+/Lu(CO3)2-	pQ2 = 7.42	62.40	37.60	10.51	89.49	



Рис. 6.4. Значения коэффициентов корреляции главных макроэлементов (Ca, Mn, Fe, Si, Al) к РЗЭ в Fe-Mn корках подводной возвышенности Беляевского (Михайлик и др., 2017).

Изучения концентрирования РЗЭ по минеральным компонентам (рис. 6.5) методом последовательного извлечения было установлено, что довольно большая часть РЗЭ содержится в железистой и алюмосиликатной составляющих железомарганцевых корок подводного вулкана Беляевского. Причем в компоненте III распределение РЗЭ в анализируемых нами гидротермально-осадочных и изученных (Bau, Koschinsky, 2009) гидрогенных Fe-Mn корках близко (рис. 6.6). Это позволяет предположить, что на состав РЗЭ в гидротермально-осадочных корках оказывает существенное влияние гидрогенная составляющая. Так, график распределения РЗЭ в обр. 2069/2-П7 повторяет их распределение в гидрогенных корках гайотов (рис. 6.6). Таким образом, затруднительно оценить вклад гидротермального Fe в накопление РЗЭ, так как концентрация его настолько мала, что она обезличивается в общей рудной массе. Состав РЗЭ, сорбированных на оксигидроксидах Fe гидротермального генезиса, повторяет в целом состав придонной океанской воды и существенно отличается от состава РЗЭ промежуточных вод, где происходит образование гидрогенных компонент (Стрекопытов и др., 1999). Следовательно, состав РЗЭ железистой компоненты отражает источники оксигидроксидов Fe, участвующих в формировании Fe-Mn корок.

Неоспоримый интерес вызывает распределение РЗЭ в остаточной алюмосиликатной составляющей, в которой сосредоточена почти треть от их общего содержания (рис. 6.5). Состав РЗЭ алюмосиликатной части определяется эндогенной и экзогенной составляющей. Речной сток (3%) и абразия берегов (0.7%) (Дубинин, 2006) не рассматриваются в связи со значительным удалением подводной возвышенности Беляевского от континента. Результаты по распределению РЗЭ в алюмосиликатной компоненте Fe-Mn корок показывают, что их состав сформирован эдафогенным веществом базальтов возвышенности Беляевского, континентальной пирокластикой (Сахно, 2008) и эоловой пылью азиатских пустынь (Greaves et al., 1999; Jahn et al., 2001), рис. 6.7.

Таким образом, РЗЭ железомарганцевых корок Японского моря (на примере вулкана Беляевского) сорбируются, в первую очередь, оксигидроксидами железа. Концентрация РЗЭ в остаточной алюмосиликатной компоненте является вторым по значимости фактором, определяющим их состав. Марганцевая компонента, основная составляющая (до 85 % общего объема) гидротермально-осадочных железомарганцевых корок, занимает подчиненное место в накоплении РЗЭ. Получаемый график распределения состава РЗЭ при признаках гидротермального генезиса образца может иллюстрировать сумму концентраций этих элементов в железистой (гидрогенной) и алюмосиликатной компонентах. Последняя может отражать сигналы РЗЭ продуктов разрушения коренных пород, а также эндогенной (пирокластика) и экзогенной (пыль пустынь) составляющих (Михайлик и др., 2014; 2017).

242



Рис. 6.5. Процентное содержание РЗЭ в минеральных компонентах Fe-Mn корок подводной возвышенности Беляевского (Михайлик и др., 2017). 1 – компонента I (легко выщелачиваемые катионы и карбонаты); 2 - компонента II (оксиды Mn); 3 – компонента III (оксигидроксиды Fe); 4 – компонента IV (остаточная алюмосиликатная).



Рис. 6.6. Распределение сланец нормализованных (PAAS) [2] РЗЭ в компоненте III гидротермально-осадочных Fe-Mn корок подводной возвышенности Беляевского и гидрогенных Fe-Mn корок приэкваториальной части Тихого океана (Михайлик и др., 2014): *1* – обр. 2069/2-2; *2* – обр. 2069/2-П7; *3* – обр. 2069/2-15-1; *4* – гидрогенные Fe–Mn корки [Bau, Koschinsky, 2009]



Рис. 6.7. Распределение хондрит нормализованных РЗЭ компоненты IV. А – Fe-Mn корки подводной возвышенности Беляевского (среднее из трех образцов); Б – средние величины суммарного содержания в базальтах подводной возвышенности Беляевского (данные авторов) континентальной пирокластики (Сахно, 2008) и эоловой пыли азиатских пустынь Greaves et al., 1999.

Для гидротермальных островодужных корок ведущую роль, также как и для окраинноморских ЖМО, может играть остаточная компонента, концентрируя в себе до 92% отдельных РЗЭ (образец В17-11, табл. 6.1), а на долю марганцевых оксидов может приходиться до 60% отдельных РЗЭ (La – 59.2% в MnO₂, образец В25-36/15, табл. 6.1).

Для гидрогенных железомарганцевых корок задуговых бассейнов (окраинных морей) в целом характер составов РЗЭ по минеральным компонентам соответствует их составам в гидрогенных корках открытой части Тихого океана. Такой результат был получен при изучении гидрогенных корок подводного хребта Зонне в Охотском море (Иванова и др., 2019).

Распределение сланец-нормализованных (PAAS) РЗЭ компоненты I железомарганцевых корок хребта Зонне (рис. 6.8), близко их распределению в гидрогенных и гидротермальных корках различных частей Мирового океана. Такое сходство графиков распределения РЗЭ в железомарганцевых корках разного генезиса объясняется единым механизмом фракционирования легкоподвижных форм РЗЭ карбонатной составляющей ЖМО из различных районов Мирового океана. Отрицательная цериевая аномалия указывает на оксидные как наличие положительной цериевой аномалии при извлечении обстановки, так легкоподвижных форм РЗЭ указывает на восстановительную среду седиментогенеза (Михайлик и др., 2016).

Резкое отличие наблюдается в накоплении РЗЭ в марганцевой компоненте в корках хребта Зонне и гидротермальных ЖМО Японского и Андаманского морей (рис. 6.9в) (Михайлик, 2014б, Prakash et al., 2012). Это связано с различным источником вещества, формирующего марганцевую часть, и указывает на отсутствие влияния гидротермальной компоненты, участвующей в формировании валового состава корок. Много общего в этой компоненте отмечается в составе РЗЭ в изученных нами образованиях с гидрогенными корками

задуговых бассейнов (рис. 6.9а) и глубоководных конкреций (рис. 6.9г) (Prakash et al., 2012). Отличие наблюдается в распределении РЗЭ с корками гайотов центральной Пацифики (рис. 6.9б) (Ханчук и др., 2015). Из рисунка видно, что кривая, отражающая фракционирование элементов в корках островов Лайн, немного иная, но в целом тренд распределения близок.



Рис. 6.8. Распределение нормализованных по сланцу (РААS) РЗЭ в компоненте I железомарганцевых корок хребта Зонне в сравнении с ЖМО различных регионов Мирового океана. a -ЖМО окраинных морей (гидрогенные Fe-Mn корки Андаманского моря по Prakash et al., 2012); $\delta -$ ЖМО открытых частей Тихого океана (гидрогенные Fe-Mn корки островов Лайн по Bau, Koschinsky, 2009; гидрогенные Fe-Mn корки гайота Детройт по Ханчук и др., 2015); $\epsilon -$ ЖМО окраинных морей (гидрогенные Fe-Mn корки Японского моря по Михайлик и др., 2014; гидротермальные Fe-Mn корки Андаманского моря по Prakash et al., 2012); $\epsilon -$ ЖМО центральной части Индийского океана (Fe-Mn конкреции Срединно-Индийской котловины по Prakash et al., 2012).

Сходство в распределении РЗЭ отмечается при сравнении их трендов в железистой компоненте с ЖМО, сформировавшихся гидрогенным путем в различных геодинамических

обстановках (рис. 6.10 а, б, г). Из этого следует, что вне зависимости от геологических условий залегания распределение РЗЭ в железистой компоненте гидрогенных и диагенетических разностей происходит по одному сценарию. Распределение РЗЭ в компоненте III для гидротермальных корок задуговых бассейнов имеет иной характер (рис. 6.10в). Скорее всего, распределение РЗЭ в этой компоненте для гидротермального генотипа отражает состав РЗЭ плюма с нейтральной плавучестью, являющегося основным источником гидротермальных железомарганцевых корок. Здесь на оксигидроксидах железа происходит формирование гидрогенного состава РЗЭ. Преобладание в них тяжелых РЗЭ над легкими, скорее всего, отвечает длительности экспозиции гидротермального плюма в морской воде, а также удаленности формирования корок от устья гидротермы, в результате чего состав РЗЭ железистой компоненты приближается к составу РЗЭ фоновой взвеси гидротермального поля или взвеси плюма с нейтральной плавучестью (Дубинин, 2006).



Рис. 6.9 Распределение нормализованных по сланцу (PAAS) РЗЭ в компоненте II железомарганцевых корок хребта Зонне в сравнении с ЖМО различных регионов Мирового океана. Условные обозначения см. рис. 6.8.

Распределение РЗЭ в остаточной алюмосиликатной компоненте всех исследуемых районов носит разный характер (рис. 6.11) за исключением корок гайота Детройт. Это указывает на различный состав пород питающей провинции. Фракционирование РЗЭ в корке

хребта Зонне вместе с гидрогенными корками центральной части Охотского моря и северной части Тихого океана (Ханчук и др., 2015) отражают единый источник питающей провинции, распространяющийся на огромные площади северной Пацифики. Алюмосиликатная часть ЖМО Индийского океана и центральной Пацифики имеет иной рисунок, указывающий на другой петрофонд, формирующий эрратическую поставку в эти районы Мирового океана.



Рис. 6.10 Распределение нормализованных по сланцу (PAAS) РЗЭ в компоненте III железомарганцевых корок хребта Зонне в сравнении с ЖМО различных регионов Мирового океана. Условные обозначения см. рис. 6.8



Рис. 6.11. Распределение нормализованных по сланцу (PAAS) РЗЭ в компоненте IV железомарганцевых корок хребта Зонне в сравнении с ЖМО различных регионов Мирового океана. Условные обозначения см. рис. 6.8

Таким образом, алюмосиликатная компонента может играть определяющую роль в составе РЗЭ в гидротермальных ЖМО. В этих корках Мп компонента, составляющая более 80% от общего объема Fe-Mn корок, занимает подчиненное место в накоплении редких земель Валовый состав РЗЭ таких образований отражается в сумме РЗЭ железистой, имеющей, повидимому, гидрогенный генезис, и алюмосиликатной компонентах (Михайлик и др., 2017). Увеличение доли РЗЭ в остаточной компоненте также прослеживается для ЖМО Андаманского моря в Индийском океане (Prakash et al., 2012). Эти исследования показывают, что для типичных гидрогенных корок Индийского океана, формирующихся на значительном удалении от континента, характерно равнозначное (50/50) распределении РЗЭ между марганцевой и железистой компонентах. Для корок смешанного гидротермально-гидрогенного типа, растущих в пределах срединно-океанических хребтов, происходит увеличение доли РЗЭ, связанных с окисигидроксидами железа.

Глава 7. Формирование железомарганцевых северной Пацифики и перспективы практического использования

7.1. Закономерности локализации корок.

Железомарганцевые корки на подводных горах, в подавляющем большинстве случаев это гидрогенные КМК, формируются на твердом субстрате в местах свободных от рыхлых осадков. На гайотах, такие участки расположены вдоль бровки вершинного плато. Там толщина корок максимальна и достигает 10-12 см или более. По направлению к центру плоской вершины, а также вниз по склону она уменьшается до первых мм, а глубже 3500 м железомарганцевые корки как правило отсутствуют. Центральная часть вершинного плато гайотов покрыта рыхлыми карбонатными и / или кремнистыми планктоногенными осадками. (Богданов и др., 1990; Гайоты ..., 1995; Мельников, 2005). При наличии на вершинных плато молодых вулканических построек, на их склонах также залегают железомарганцевые корки, толщиной до 5-7 см или более (Мельников, 2005).

Распределение фаций осадков на подводных горах (в т.ч. ЖМО) предопределено деятельностью топографических вихрей Тэйлора-Хогга (Зырянов, 1995). Их генерация обусловлена планетарной структурой течений, определяемой вращением Земли вокруг своей оси, положением континентов, климатической зональностью, и локальной топографией морского дна. Вследствие вращения Земли вся толща океанической воды находится в движении. Встречая на своем пути препятствие в виде острова или подводной горы, течения огибают её и генерируют «топографические вихри» (рис. 7.1). В результате, богатые нутриентами холодные глубинные воды поднимаются вверх, «разрывают» галоклин и пикноклин и поступают в фотическую зону, стимулируя более высокую продукцию нанопланктона и всей пищевой цепи над гайотами, соотносимую с шельфовыми областями. пеллет Отмершие микроорганизмы В виде выпадают В осадок. Содержащееся реакционоспособное органическое вещество в этих осадках стимулирует аутигенное минералообразование (отложение железомарганцевых оксигидроксидов, фосфатов). На участках дна вершинных плато гайотов, где скорости придонных течений превышают 10 см/сек, рыхлые осадки смываются к подножью склонов (Богданов и др., 1990).

Вихревые течения над глубоко погруженными гайотами имеют коническую форму (Козлов, 1983; Hogg, 1973). Скорости течения водных струй топографических вихрей максимальны вдоль бровки вершинного плато гайотов и затухают по направлению к центру плоских вершин (Зырянов, 1995). В силу низких скоростей накопления оксигидроксидов железа и марганца, образование железомарганцевых корок возможно при длительном пребывании этих участков дна в зоне активной динамики придонных вод (Михайлик и др., 2003; Михайлик, Ханчук, 2004). Благоприятными для их отложения являются скорости течений 10-30 см/сек (Мельников, 2005).



Рис. 7.1 Модель топографического вихря Тэйлора-Хогга над плосковершинной подводной возвышенностью в Тихом океане (Михайлик и др., 2003).

1- рудные тела КМК; 2- вершинные карбонатные осадки; 3- бровка гайота; 4- топографический вихрь Тэйлора-Хогга; 5- направление и интенсивность (толщина стрелки) вершинных течений; 6- направление и интенсивность (толщина стрелки) склоновых течений; 7- течение по линиям равных значений температуры (изотермы), солености (изохалины), плотности (изопикны) и др. характеристикам морской воды. Пунктиром обозначены течения в тыловой части объекта.

Таким образом, локализация гидрогенных железомарганцевых корок обусловлена действием топографического вихря Тэйлора-Хогга. Разработанная модель, представленная на рис 7.1 выполнена на основе гайота Грамберга, который среди большого количества гайотов, на тот момент, имеет наиболее упрощенную морфологию (рис. 7.2). Вихревые течения возникают над всеми мезомасштабными топографическими поднятиями океанского дна. Поэтому предложенный механизм формирования железомарганцевых корок на гайотах экваториальной области Тихого океана, рассматривается как основной и для северных его областей.



Рис. 7.2. Батиметрия гайота Грамберга, Магеллановы горы, Тихий океан. Изображение взято c http://guyot.ocean.ru/baza-dannykh/gajot-gramberga.html

Низкие скорости роста гидрогенных КМК на подводных горах считаются одним из важных признаков накопления в них кобальта, никеля и редкоземельных элементов. Темпы отложения гидротермальных океанических железомарганцевых корок оценивается в 1-2 мм в 1000 лет (Clauer et al., 1984) или выше (Fitzgerald, Gillis, 2006). Это заставляет пристальнее рассмотреть использовавшиеся методы определения возраста и скоростей роста железомарганцевых корок и конкреций.

7.2. Возраст железомарганцевых корок, этапы их накопления и скорости роста.

определения возраста железомарганцевых корок биостратиграфическими Прямые методами средних скоростей дают лишь грубые оценки ИХ возраста И роста. Микропалеонтологический метод, основанный на определении состава кремнистой и карбонатной микрофауны (Pulyaeva, Hein, 2010a; Pulyaeva, Hein, 2010б; Мельников, Плетнев, 2013; Плетнев и др., 2017), является достаточно надежным методом датирования, но может давать недостоверную информацию из-за возможности переотложения ископаемых остатков и замывов её в трещины и поры в более древних осадках и породах. С.П. Плетнев с соавторами (2017) изучив видовое разнообразие фораминифер в слое I-2 корки с гайота Говорова
Магеллановых гор пришел к выводу, что формирование этого слоя, толщиной около 4-х см, произошло всего за 500 тыс. лет. Этот вывод основан на присутствии в рудном веществе корки выдержанного по видовому составу фаунистического комплекса зоны Orbulinoides begkmani, с узким (40.5-40.0 млн лет) возрастным интервалом (Wade et al., 2011). Микрофаунистическое датирование осадочных пород субстрата и изотопное датирование подстилающих железомарганцевые корки вулканических пород также не позволяет надежно определить время начала их роста, который мог начаться и через миллионы лет после того, как был сформирован их субстрат.

Существующие методы определения абсолютного возраста ЖМО, основанные на измерении в них соотношения изотопов тория, осмия и берилия (230 Th/ 232 Th, 187 Os/ 188 Os и 10 Be/ 9 Be) обладают временными ограничениями. С помощью определения изотопного состава тория (230 Th_{ex} и 230 Th_{ex}/ 232 Th) может быть установлен возраст ЖМО с нижним пределом 1 млн лет (Josso et al., 2019), а изотопов бериллия (10 Be/ 9 Be) — до 10 млн лет (Claude et al., 2005). Скорость повторного диффузионного уравновешивания изотопов Os очень мала, а его влияние на изотопный состав Os в ЖМО незначительно, учитывая длительность их образования [Burton et al., 1999]. Время пребывания осмия в морской воде (*residence time*) составляет 8-10 тыс. лет (Oxburgh, 2001). Скорость обмена Os после осаждения сравнительно невелика. Коэффициент диффузии осмия (D_{eff}) составляет 3 x 10⁻⁸ см²/1000 лет. Он достаточно мал, чтобы изотопный состав Os существенно изменялся в результате диффузии в период формирования железомарганцевых корок с установленной глобальной эволюцией морской воды и, таким образом, определить возраст каждого отдельного слоя (Burton et al., 1999; Klemm et al., 2005; Peucker-Ehrenbrink, Ravizza, 2000).

Возраст древних слоев железомарганцевых корок часто устанавливается путём экстраполяции средней скорости роста, полученных ¹⁰Ве/⁹Ве методом для более молодых слоёв (Abouchami et al., 1999; Christensen et al., 1997; Frank, O'Nions, 1998; Lee et al., 1999; Ling et al., 1997; Reynolds et al., 1999). Определение возраста и скоростей роста «антрацитового» и подошвенного слоёв корок путём экстраполяции может привести к большим ошибкам из-за резких изменений в темпах накоплении железомарганцевых оксигидроксидов и возможных длительных перерывов.

Изучение железомарганцевых кобальтбогатых корок гайотов центральной части экваториальной Пацифики показало, что поток кобальта к рудной поверхности был постоянным в независимости от глубины воды, с которой образец был поднят, этот факт позволил оценить скорость накопления молекулярного слоя (величина элементарной ячейки составляет 4.7Å) варьирующей от 1 до 3 месяцев в зависимости от пористости рудного слоя (Manheim, 1986).

Основываясь на содержании Мп, Fe и Co был разработан эмпирический метод оценки скоростей роста ЖМО (Finney et al., 1984; Halbach et al., 1983; Manheim, Lane-Bostwick, 1988), который хорошо согласуется с данными изотопной и магнитной геохронологии (Yi et al., 2020). Наиболее популярен «кобальтовый хронометр». Оценка скоростей роста по содержанию кобальта основывается на допущении, что почти весь кобальт в океане имеет обезличенный (гидрогенный) источник (Puteanus and Halbach, 1988; Halbach et al., 1983). Это мнение подкрепляется проведенным позднее изучением распределения элементов в минеральных компонентах ЖМО, которое показало, что до 99% кобальт связан с компонентой марганцевых оксигидроксидов (Koschinsky, Halbach 1995; Koschinsky, Hein, 2003) и находится в сорбированом состоянии. Скорости роста железомарганцевых корок определяются эмпирически установленной зависимостью содержания Co от темпов накопления Fe и Mn по двум предложенным формулам: (1) GR = 1.28/([Co] 0.24) (Puteanus and Halbach, 1988), или (2) GR = 0.68 [Fe] + [Mn]/(50 [Co])^{1.67} (Manheim и Lane-Bostwick, 1988), где GR - скорости роста ЖМО в мм/млн лет, а [Fe] и [Mn] - концентрация металлов в вес %. При выводе второй формулы Ф. Манхейм и К. Лейн-Боствик (Manheim и Lane-Bostwick, 1988) учитывали также данные по составам ЖМО гидротермального происхождения и металлоносным осадкам. Уравнение (2) имеет больше крайних конечных членов, а оценки скоростей, рассчитанные по этой формуле, считаются более точными и шире используются в океанографических исследованиях. Расчеты с помощью «кобальтового хронометра» дают минимальные оценки скорости роста, поскольку не учитывают возможные перерывы и эфемерную деструкцию поверхности ЖМО. «Кобальтовый хронометр» используется как для определения возраста железомарганцевых корок, так и для палеокеанографических реконструкций (David et al., 2001; Frank et al., 1999; Hu et al., 2012; Ling et al., 2005; Marino et al., 2017).

Графическое представление данных по скоростям роста железомарганцевых корок показало минимальные значения в центральной части Тихого океана и их рост по мере приближения к континентам, а также вулканически активным областям. Информация о скоростях роста железомарганцевых корок по периферии океана отсутствовала (Manheim, Lane-Bostwick, 1988).

Еще один способ определения скоростей роста ЖМО базируется на определениях содержания редкоземельных элементов. Концентрация РЗЭ крайне низкая в глубоководных гидротермальных флюидах (Douville et al., 2002) и в самих гидротермальных ЖМО (Mills et al., 2001, Дубинин, 2006). РЗЭ, как и кобальт, также преимущественно сорбируются оксигидроксидами Fe и Mn из океанической или морской воды (*гидрогенный источник*). Предложенная (Kuhn et al., 1998) формула, выражает зависимость скорости роста ЖМО от содержанием церия и празеодима: (3) GR=(1.94*10⁴)/ Ce_{xs}^{1.43}, где GR – скорость роста в мм/млн

лет, а Ce_{xs} - это параметр, количественно определяющий степень отделения Ce от других P3Э, определяемый по выражению Ce_{xs}= Ce_{Fe-Mn crust} – $[(Ce_{sw}*Pr_{Fe-Mn crust})/Pr_{sw}]$. Здесь,

 $Ce_{Fe-Mn\ crust}$ и $Pr_{Fe-Mn\ crust}$ – содержание Ce и Pr в образце железомарганцевой корки, Ce_{sw} и Pr_{sw} – содержание этих же элементов в морской воде.

Существует и палеомагнитный метод определения возраста рудных слоёв в железомарганцевых корках и корреляция отдельных железомарганцевых слоёв в корках с кайнозойскими осадочными отложениями в соседних бассейнах (Линькова, Иванов, 1988; 1992; Crecelius et al., 1973; Joshima, Usui, 1998; Noguchi et al., 2017; Oda et al., 2016; Oda et al., 2011). Инверсии магнитного поля хорошо определены для кайнозойского времени, а для более древних ЖМО палеомагнитный возраст необходимо заверять методами абсолютной геохронологии (Josso et al., 2019).

Концентрация кобальта в гидрогенных железомарганцевых корках напрямую зависит от скорости их роста (Manheim, Lane-Bostwick, 1988; Puteanus and Halbach, 1988). Исходя из средних концентрации, марганца, железа (табл. 3.9) и кобальта (табл 3.10) железомарганцевые корки центральной части Охотского моря росли в разы быстрее, чем корки гайотов. Рассчитанные скорости роста по трём формулам (табл. 7.1) показывают, что разница в скорости роста при её расчете по формулам, основанным на концентрации кобальта, могут различаться в два-три раза. Скорость роста, полученная с использованием данных по содержанию Се и Рг («Се хронометр») на порядок ниже (табл. 7.1) и хорошо согласуются с данными, полученными для образца DR65-6 (гайот Детройт), где скорость роста (1.48-2.18 мм/млн лет) была вычислена с использование высокоразрешающей магнитометрии (Yi et al., 2023). Таким образом, для гидрогенных железомарганцевых корок, формирующихся в условиях приконтинентального литогенеза или под влиянием терригенной примеси, наиболее точным расчет скорости роста осуществляется по «Се хронометру». Для корок формирующихся в условиях минимальной терригенной поставки одновременно подходят, как «Со хронометр», так и «Се хронометр». Расчет скорости роста для гидротермальных железомарганцевых корок наиболее точным будет при использовании данных по Ce и Pr, так как основным концентратором РЗЭ в ЖМО этого типа являются гидроксиды железа, имеющие гидрогенный генезис (Михайлик и др., 2017).

Скорость роста железомарганцевых корок хребта Зонне (Охотское море, SO178-5-4/1 и /2) близка гидрогенным коркам северной Пацифики, несмотря на то, что содержание кобальта в этих образованиях отличается (табл. 7.1). Нижний «антрацитовый» слой железомарганцевой корки гайота Ханзей (DR70-9/2), с концентрацией кобальта 2490 г/т имеет практически

Номер	Ур1	Ур2	Ур3	Со	Ce
образца	GR				
трог Кашеварова, Охотское море					
M 1	107	60	7.26	500	371
M 2	116	85	8.55	462	323
хребет Зонне, Охотское море					
SO178-5-4/1	30	9.3	1.98	1801	817
SO178-5-4/2	78	31	2.60	684	747
гайот Ханзей, Императорский хребет					
DR70-9/1	41	9.5	1.94	1278	890
DR70-9/2	21	5.4	0.64	2490	1841
Продолжение таблицы 7.1					
Гайот Детройт, Императорский хребет					
DR65-6/1	44	10	2.41	1198	780
DR65-6/2	41	13	1.39	1291	1131
DR65-6*	1.48-2.18			-	-
разломная зона Стейлмейт					
DR59-10/1	133	23	17.5	404	223
DR59-10/2	48	15	2.19	1137	926
Гидротермальные корки Японского моря					
Ι	178	215	1829	302	6.40
КМК эваториальной Пацифики					
II	9.88	1.00	0.70	5400	1311

Таблица 7.1. Величины скорости роста (GR, мм/млн лет), а также содержание кобальта и церия (г/т) в железомарганцевых корках северной Пацифики

Примечание: Ур 1 – GR = 1.28/([Co] x 0.24) по Puteanus and Halbach, 1988;

 $y_{p2} - GR = 0.68 (([Fe] + [Mn])/(50 [Co]))^{1.67}$ πο Manheim, Lane-Bostwick, 1988; $y_{p3} - GR = (1.94*10^4)/(Ce_{xs})^{1.43}$ πο Kuhn et al., 1998, где $Ce_{xs} = Ce_{Fe-Mn crust} - [(Ce_{sw}*Pr_{Fe-Mn crust})/Pr_{sw}]$, $Ce_{Fe-Mn crust} \mu Pr_{Fe-Mn}$ crust – содержание Се и Pr в образце железомарганцевой корки, Се_{sw} и Pr_{sw} – количество этих же элементов в морской воде, концентрации Се и Рг в морской воде северной Пацифики по Блохин и др., 2018; «*» - данные из Yi et al., 2023;

I – среднее значение для гидротермальных корок Японского моря, концентрации металлов для расчета по данным табл.3.9, 3.10, 3.12, концентрации Се и Рг в морской воде Японского моря по Seo, Kim, 2020

II – среднее значение для КМК эваториальной Пацифики, концентрации металлов для расчета по данным Батурин. 1993; Hein et al., 2013, концентрации Се и Рг в морской воде экваториальной Пацифики по Cao et al., 2023.

одинаковую скорость роста (согласно данным полученным из Ур3) с КМК гайотов экваториальной Пацифики, где содержание кобальта в два раза выше - 5400 г/т. Следует отметить, что образец DR70-9/2 по минералого-геохимическим особенностям наиболее близок к КМК тропических областей Тихого океана. Скорости роста для КМК рассчитанные с помощью Ур2 и Ур3 (табл. 7.1) имеют очень близкие значения 1.00 и 0.70 мм/млн лет, соответственно, а для образца DR70-9/2 они отличаются на порядок (табл. 7.1). Среднее содержание церия для КМК составляет 1311 г/т, а в корке гайота Ханзей оно выше – 1841 г/т.

Распределение РЗЭ по отдельным минеральным компонентам в корках северной Пацифики показало, что до 30% редких земель содержится в алюмосиликатной фракции и не связано с их гидрогенной поставкой (Ханчук и др., 2015; Михайлик и др., 2023). Учитывая этот аспект, рассчитанная скорость роста, полученная с использованием «Се хронометра» для образца DR70-9/2 составляет 1.06 мм/млн лет, что все равно ниже скорости роста, полученной в результате использования содержаний кобальта (5.4 мм/млн лет). Таким образом, при едином минеральном составе (δ MnO₂ - вернадит) и квазиравных скоростях роста, корки экваториальной Пацифики обогащены кобальтом по отношению к высокоширотным разностям. Такое различие может объясняться, скорее всего, дополнительной поставкой этого элемента, возможно, диффузными гидротермальными флюидами в пределах отдельных гайотов.

7.3. Отличительные особенности строения гидрогенных железомарганцевых корок северных широт Тихого океана.

Особенностью гидрогенных железомарганцевых корок гайотов северных широт Тихого океана является двухслойное строение, что отличает их от четырехслойных КМК, формирующихся в тропической области океана. КМК гайотов высоких широт имеют толстый «антрацитовый» слой (порядка 102 мм), формирование которого продолжалось от верхнего олигоцена (Михайлик и др., 2014б) вплоть до начала позднего плиоцена. Этот слой перекрывается сверху «буроугольным», плиоцен-четвертичным слоем, который установлен по всей акватории С-3 Пацифики. «Пористый» слой КМК, формировавшийся в миоцене, а также меловой «реликтовый» в корках северных областей Пацифики не установлены (Михайлик и др., 2014в; 2023).

Изменение морфологии строения разреза КМК напрямую связано с гидродинамическим режимом в районе их формирования. Уменьшение скорости придонного течения замедляет вымыв тонкого пелитового вещества и рост железомарганцевых корок. Поэтому увеличение глинистого материала в разрезе железомарганцевой корки напрямую свидетельствует о замедлении скорости придонного течения и как следствие приводит к формированию пористого слоя, отличающегося наибольшим количеством глинистого вещества (рис. 7.3). В это же время в северных областях Тихого океана продолжалось формирование «антрацитового» слоя. Согласно данным (Зырянов, 1995) с увеличением географической широты происходит усиление скорости вихревого течения Тейлора-Хогга, что препятствует осаждению глинистого разубоживающего вещества и способствует продолжению формирования «антрацитового» слоя. Вероятно, это и является основной причиной различия морфологии миоценовых слоёв КМК экваториальной и северной Пацифики.



Рис. 7.3. Поперечный (а) и продольные (б) сколы по разрезу КМК. Образец 13D30, гайот Ильичева, Магеллановы горы, Тихий океан.

Время начала формирования «пористого» слоя (~25 млн лет, по Мельников, Плетнев, 2013) примерно совпадает с временем становления мощного циркумполярного течения (~30-25 млн лет, по van de Lagemaat et al., 2021), что привело к глобальной перестройке течений в Тихом океане и могло поспособствовать изменению гидродинамического режима в пределах отдельных подводных структур. Это глобальное событие повлияло на условия формирования КМК, в результате чего начал формироваться «пористый» слой. Смена последнего на «буроугольный», по мнению автора, может быть связано с закрытием Панамского перешейка, когда примерно 6 млн лет назад прекратилась поставка глубинных атлантических вод в Тихий океан (Lunt et al., 2008). Это время хорошо согласуется с границей «пористого» и «буроугольного» слоёв, которая оценивается в 5-6 млн лет (Мельников, Плетнев, 2013).

Увеличение скорости придонного течения может способствовать деструкции инситных рудных залежей. Следствием этих процессов является уникальное геологическое тело (железомарганцевая россыпь) гайота Йомей Императорского хребта. Похожие объекты в пределах окраинных морей идентифицируются как подводно-элювиальные россыпи неотектонических поднятий, выраженные в рельефе морского дна. Морфологическими особенностями этих россыпей являются вытянутые вдоль краевых частей подводных поднятий пояса лентовидных тел, струйчатого строения, отражающие направления придонных течений. Материал россыпей сложен хорошо сортированными мелкозернистыми песками (Шельфовая область..., 2006). В нашем же случае, россыпь гайота Йомей является, по-видимому, делювиальной. Обломочные зерна указывают на незначительный перенос материала, который имеет хорошую гравитационную сортировку (рис. 4.11). Это новый морфогенетический тип россыпей, который может быть внесен в классификацию морских россыпей как подводно-делювиальная россыпь океанических гор и поднятий.

В КМК гайотов тропических областей Тихого океана прослеживается деструкция первичных корковых залежей, но она проявлена, в подавляющем большинстве случаев, только для древних фосфатизированных «антрацитовых» слоёв I-1 и I-2 и «пористого» слоя II (рис. 5.5). В результате формируются корково-конкреционные образования в которых самый молодой «буроугольный слой» III обрастает по всему периметру (рис. 5.5)

Из рисунка 5.5 видно, что фрагмент субстрата как и отдельные слои корки имеют обломочную текстуру, что указывает на незначительную транспортировку в отличие от гидрогенных железомарганцевых корок северной Пацифики (рис. 4.3), где обломки характеризуются более окатанной поверхностью. В данном районе Тихого океана разрушению подвержен и молодой «буроугольный» слой. Таким образом, разрушение корковых залежей на подводных горах и гайотах северной Пацифики происходит на протяжении всего этапа коркового формирования. Существенным фактором возникновения этого процесса, вероятно, является неотектоническая активность, осуществляющая «подрыв» бронирующих корковых тел с последующим их разрушением подводными течениями и гравитационной транспортировкой вниз по склону с накоплением в отрицательных формах рельефа на склонах отдельных подводных гор и гайотов. Этот факт свидетельствует о благоприятных условиях высокоширотных областей Тихого океана для формирования железомарганцевых россыпей.

Гидрогенные железомарганцевые корки Охотского моря в своём строении в чем-то имеют общие черты с молодым «буроугольным» слоем железомарганцевых корок открытой части северной Пацифики. Результаты их исследования приведены в разделе 3.2 настоящей рукописи. Рассматривать их как перспективное сырьё для будущей добычи в настоящий момент преждевременно, так как недостаточно данных для такого вывода. Ответ на вопрос, является ли это повсеместным явлением в центральной части Охотского моря, либо это частные случаи, проявившиеся в пределах более древних структур бассейна, требует специализированных геологических экспедиций. Возможно, железомарганцевый рудный потенциал Охотского моря

достаточно велик. Эти образования в первую очередь интересны как полезное ископаемое на марганец и никель, концентрации которых могут достигать 30% и 1% соответственно. Причем Ni в них находится в сорбированом состоянии.

Гидротермальные железомарганцевые корки периферии северной части Тихого океана, формирующиеся в задуговых бассейнах и в пределах островных дуг, не характеризуются какими-то либо особенностями, отличающими их от аналогичных генетических образований, изученных в различных частях Мирового океана.

7.4. Перспективность гидрогенных железомарганцевых корок северной Пацифики

Минерально-сырьевой потенциал Мирового океана является стратегическим резервом полезных ископаемых человечества. Именно поэтому необходимо наращивать объемы потенциальных месторождений в международных водах Мирового океана. Показано, что железомарганцевые корки гайотов, в первую очередь КМК, являются одним из основных рудных образований океана. К примеру, основной промышленный интерес КМК главным образом связан с кобальтом и марганцем. По величине прогнозных ресурсов кобальта рудная провинция ПЗКО (9.9 млн. т) значительно превосходит крупнейшую в мире кобальтоносную провинцию меденосного пояса Центральной Африки (4.7 млн. т). Содержание марганца (20-25%) превышает его содержание в рудах разведанных месторождений суши России (20%).

Исходя из имеющихся данных средние концентрации наиболее востребованных элементов в высокоширотных железомарганцевых корках ниже, чем в КМК заявочного участка РФ в районе Магеллановых гор (рис. 7.4.). Наиболее близкими концентрациями характеризуются медь, цинк, молибден, а также редкоземельные элементы и иттрий. Количество марганца примерно на 4-5% ниже, а железа немного выше. Содержание кобальта, основного элемента океанских корок, примерно в пять раз ниже, что сразу не позволяет рассматривать эти образования как КМК, так как средняя концентрация Со < 0.2% (рис. 7.4).

Исследования показывают, что в пределах гайотов северного звена Императорского хребта, по-видимому, широкое распространение имеет «антрацитовый» слой толщиной более 10 см (Михайлик и др., 20146; 2023). Причем он по сравнению с КМК тропической области имеет низкие концентрации фосфора, являющегося вредной примесью при металлургической выплавке корок. На рисунке 7.5 приведено сравнение концентраций элементов в «антрацитовых» слоях жлезомарганцевых корок северной Пацифики и КМК разведочного района РФ. Сразу стоит отметить, что по содержанию марганца они близки. Резко возрастает количество титана, а по РЗЭ они превосходят тропические КМК. Концентрация кобальта всюду

более 0.2% и может достигать 0.35%, что позволяет рассматривать этот слой как кобальтбогатый. Следовательно, данный район железомарганцевого рудогенеза является перспективным на дальнейшие геологоразведочные работы с целью выявления участков дна удовлетворяющих эксплуатационным критериям.



Рис. 7.4. Сравнение средних концентраций элементов в железомарганцевых корках северной Пацифики и КМК заявочного участка РФ, Магеллановы горы, Тихий океан



Рис. 7.5. Сравнение концентраций элементов в «антрацитовых» слоях железомарганцевых корок северной Пацифики и КМК Магеллановых гор (заявочный участок РФ).

Проведенный анализ имеющегося материала по минерально-сырьевому потенциалу дальневосточных окраинных морей С.И. Андреевым (2014) показал, что в них основными видами ТПИ являются россыпные шельфовые месторождения золота, черных металлов, а также платины (в районе Шантарских островов), имеются признаки россыпной хромитоносности, кроме того, в Японском море известны фосфориты. В глубоководной части Охотского моря установлены крупные скопления газогидратов и баритов. В Алеутско-Курильской островодужной зоне основные перспективы связаны с возможностью выявления скоплений глубоководных полиметаллических сульфидов в Охотоморской тыловодужной зоне Большой Курильской гряды и в западной части Алеутской дуги на поднятии Вулканологов, а также на стыке Берингова моря с Командорским островным поднятием.

Выявленные нами довольно толстые гидрогенные железомарганцевые корки в пределах трога Кашеварова, а также хребта Зонне (рис. 7.6) центральной части Охотского моря могут рассматриваться как потенциальное сырьё на марганец, а также никель, что повышает минерально-сырьевой потенциал Охотского моря, являющегося внутренним морем РФ. По концентрации остальных рудных элементов данные корки характеризуются более низкими значениями по сравнению с КМК, однако молибден находится на том же уровне (см. табл. 3.10). Приведенные сведения могут послужить основополагающим аспектом для проведения специализированных геологоразведочных работ связанных с выявлением перспективных участков железомарганцевого проявления в Охотском море.



Рис. 7.6. Содержание марганца и никеля в железомарганцевых корках трога Кашеварова и хребта Зонне, Охотское море.

Исходя из имеющегося материала можно заключить, что в пределах северного сегмента Императорского хребта, представленного верхнемеловыми гайотами, могут быть широко распространены гидрогенные железомарганцевые корки. По концентрации главных элементов (Mn и Co) они сравнимы (рис. 7.7) с КМК гайотов Магеллановых гор, залегающих в пределах Российского разведочного района. Еще одним из ключевых моментов целесообразности проведения геологоразведочных работ в северотихоокеанском районе является близость дальневосточных портов РФ, что в будущем будет сокращать время доставки добытой руды.



Рис. 7.7. Положение российского заявочного участка на КМК в районе Магеллановых гор (красный овал) и перспективной зоны на корковое оруденение и железомарганцевые россыпи в пределах северной части Тихого океана (красный треугольник), а также концентрации главных полезных компонентов в пределах этих территорий.

Заключение

Большое количество фактического материала, полученного за 20-ти летний период изучения железомарганцевой минерализации Тихого океана и прилегающих окраинных морей позволили провести типизацию геологических условий формирования железомарганцевых образований, в частности корок, в различных геодинамических обстановках северо-западной Пацифики, выявить особенности их вещественного состава, а также механизмов накопления отдельных химических элементов. Одним из ключевых моментов получения уникальных научных результатов в данной работе является применении метода последовательного селективного извлечения элементов из отдельных минеральных компонент железомарганцевых корок. Данный метод был оптимизирован для повышения качества анализа и применения его на современном парке высокоточного аналитического оборудования Центра коллективного пользования ДВГИ ДВО РАН, что позволило получить результаты для широкого спектра химических элементов, включая группу редких земель.

Распространенные на гайотах и в локальных разломных зонах северной Пацифики железомарганцевые корки по минералогии и геохимическим показателям наиболее близки к гидрогенным коркам других областей Тихого океана. Глубины отложения железомарганцевых корок не установлены, так как многие подняты без субстрата, а форма обломков указывает на частое разрушение первичных корковых залежей и смещение их вниз по склону.

Наличие кондиционных по толщине железомарганцевых корок в пределах гайотов и разломных зон северной Пацифики, и их минеральное, а также геохимическое сходство с гидрогенными корками приэкваториальной Пацифики расширяют перспективы этих площадей океана на поиски комплексных полиметаллических железомарганцевых руд и в северной Пацифике, и являются основанием для расширения работ по изучению ЖМО в этом регионе. Недостаточно изученным остается вопрос о распространении гидрогенных корок в пределах окраинных морей Дальнего Востока России. Их объем может быть довольно значительным.

При едином минеральном составе гидрогенных корок различных областей Тихого океана наблюдаются региональные и локальные вариации в накоплении химических элементов, которые обусловлены первичной биопродукцией поверхностных вод и соучастием гидротерм, влиявших на поступление элементов и скорости роста железомарганцевых корок. Установлена зависимость гидрогенных ЖМО состава ОТ широтного положения рудоконтролирующих структур (гайотов, подводных возвышенностей), выраженная в уменьшении концентрации марганца и прогрессирующем увеличении в них железа от экватора к высокоширотным областям. Также эта зависимость проявлена и в концентрации ряда рудных элементов, таких, как кобальт, никель, свинец, молибден, ванадий, и микроэлементов сорбируемых гидроксидами железа. Биопродуктивность северных вод, вероятно, определяла формы нахождения рудных, редкоземельных элементов и микроэлементов, и образование органометаллических комплексов, в результате чего происходит селективное обогащение одной из минеральных компонент тем или иным элементом.

Предыдущие исследования объясняли распределение элементов между двумя основными компонентами (оксигидроксидами марганца и железа), простой моделью сорбции, связанной с неорганическим нахождением элементов в морской воде. Свободные катионы щелочных и щелочноземельных металлов, Co, Ni, Zn, и, частично, Y, преимущественно сорбируются в гидрогенных корках на отрицательно заряженной поверхности слабо раскристаллизованной марганцевой компоненты. Все нейтральные или отрицательно заряженные катионы Cd, Hg, Tl (l), карбонатные комплексы Cu, Y, Pb и U, гидроксиды Be, Sc, Ti, Fe, Zr, Nb, In, Sn, Sb, Te, Hf, Ta, Bi, Th, Tl(III), а также оксианионы V, Cr, As, Se, Mo, W связываются с положительно заряженной поверхностью железистой аморфной компоненты.

Морская вода недонасыщена марганцем от 1000 до 10000 раз (Савенко, 2004), и прямое осаждение диоксида марганца из водной толщи на твердый субстрат невозможно. Для осаждения одного из главных сорбентов (оксидиоксида марганца) необходим катализатор, которым выступает органическое вещество, питающее марганецокисляющие бактерии (Ehrlich, Newman, 2009). Поверхностные воды северных областей Тихого океана более биопродуктивны, по сравнению с тропическими областями, а количество реакционноспособного органического вещества (Сорг), поступающего на дно в северных широтах в разы выше, что стимулирует развитие донной микробиоты и бактерий, играющих ведущую роль в биоминерализации и формировании Fe-Mn отложений (Wang et al., 2012).

По концентрации кобальта большая часть изученных образцов корок северной Пацифики не вполне соответствуют кобальтбогатому типу, распространенному в высокопродуктивной зоне коркового оруденения. Однако, они в той или иной мере обогащены отдельными стратегическими металлами, либо имеют их концентрации, близкие к богатым металлами ЖМО тропических областей Тихого океана, что позволяет рассматривать железомарганцевые корки северной Пацифики как экономически значимые.

Определённые с помощью цериевого хронометра скорости роста ЖМО показывают более низкие скорости роста, чем считалось ранее на основании данных «Со хронометра». Новые данные хорошо согласуются с результатами высокораширяющей магнитной геохронологии (Yi et al., 2023), выполненной для железомарганцевых корок гайота Детройт и близки скоростям роста КМК экваторильной части Тихого океана. При едином минеральном составе (δ MnO₂ - вернадит) и квазиравных скоростях роста, корки

экваториальной Пацифики обогащены кобальтом по отношению к высокоширотным разностям. Такое различие может объясняться дополнительной поставкой этого элемента, возможно, диффузными гидротермальными флюидами.

Концентрации стратегических рудных металлов и микроэлементов в корках гайотов и подводных гор зон разломов северной Пацифики, в целом, близки к таковым в гидрогенных морских ЖМО, а в корках Курильской и Командорской островных дуг с гидротермальными железомарганцевыми рудами других регионов. Содержание кобальта в железистой компоненте железомарганцевых корок Императорского хребта, возможно, отражает дополнительный гидротермальный поток вещества, участвующего в валовом гидрогенных железомарганцевых химическом составе корок. В островных дугах (Курильской, Алеутской) подводные гидротермы и высокотемпературные ювенильные флюиды способствовали выносу марганца и некоторых рудных металлов из ранее накопившихся богатых органическим веществом осадочных толщ, что также определяло специфический минеральный и химический состав гидротермальных корок. Такие же процессы могли осуществляться в периоды вулкано-тектонических активизаций отдельных подводных горных сооружениях, как на гайотах высокопродуктивной зоны коркового оруденения, так и в зонах разломов северной Пацифики. Гидротермальные ЖМО локально могут выделяться повышенным накоплением Mn, Cu, Ni, Co и, особенно, Li, что является типичным для таких образований. Однако, обогащение железомарганцевых корок Cu, Ni и Mo может быть следствием активного участия микробиоты в их накоплении. Высокие содержания экологически опасных элементов (Be, As, Tl, Th, U) обычно выше в гидрогенных океанических корках.

Высокоширотные гидрогенные корки могут содержать от 20 до 70 % отдельных РЗЭ в марганцевой компоненте. Гидротермальные островодужные корки в оксидах марганца содержат лишь отдельные редкие земли (до 60% La), а большинство РЗЭ, как и в окраинноморских ЖМО, сосредоточено в остаточной алюмосиликатной компоненте (до 92% отдельных РЗЭ). Истощение лантаном гидрогенных корок также может являться отражением активного участия микроорганизмов в формировании железомарганцевой минерализации.

Морфология фрагментов железомарганцевых корок открытой северной части Тихого океана, указывает на разрушение основных корковых залежей, что может способствовать, в определенных условиях, формированию железомарганцевых океанских россыпей. Этот вопрос разрешим только при детальном геологическом изучении перспективных участков в северной Пацифике.

266

Детальные исследования минерального состава гидротермальных железомарганцевых корок показало их сложный минеральный состав. Наряду с минералами-оксидами, присутствуют минералы, кристаллизующиеся в отсутствии кислорода, в сероводородной или восстановительной среде (сульфиды, интерметаллиды самородные элементы). Причиной могут быть как геохимические неоднородности микросреды, так и различия физико-химических условий их кристаллизации. Брекчиевое строение нижних слоев корок дает основание полагать возможный вынос обломков и существенные физико-химические и термодинамические различия процессов марганцевой и аутигенной минерализации обломков и марганцевого цемента.

Список литературы

1. Авдонин В.В., Кругляков В.В., Пономарева И.Н. и др. Полезные ископаемые Мирового океана. – М.: Из-во МГУ, – 2000. – 159 с.

2. Авдонин В.В., Сергеева Н.Е. Об особенностях формирования железомарганцевых конкреций и корок. Вестник МГУ, сер. 4 геол., – 2003, – №5. – С. 31–39.

Авдонин В.В., Кругляков В.В., Лыгина Т.И., Мельников М.Е., Сергеева Н.Е.
 Оксидные железомарганцевые руды океана: генетическая интерпретация текстур и структурю ММ.: ГЕОС. – 2014. – 164 с.

4. Александров П.А., Аникеева Л.И., Грамберг И.С. Талассохимия марганца и океанский железомарганцевый рудогенез. Литосфера океанов: состав, строение, развитие, прогноз и оценка минеральных ресурсов. Ч. 1. – СПб. – 1995. – С.143–156.

 Андреев С.И., Аникеева Л.И. Типы оксидных железомарганцевых руд океана // Кобальтоносные железомарганцевые корки Тихого Океана. – СПб.: ВНИИОкеангеология. – 1993. – С. 26-33.

 Андреев С.И. Металлогения железомарганцевых образований Тихого океана // – СПб.: Недра. – 1994. – 190 с.

7. Андреев С.И. Основы минерагении океана // Геология и полезные ископаемые Мирового океана. – 2020. – Т.16, №2. – С. 3-23.

Андреев С. И., Аникеева Л. И., Александров П. А. Талассохимия и Fe-Mn рудогенез Мирового океана // Геология и полезные ископаемые Мирового океана. – 2008. – № 1(11). – С. 5-18.

Андреев С.И., Аникеева Л.И. Казакова В.Е., Смирнов А.Н. Минерально-сырьевые ресурсы Мирового океана и перспективы их освоения // Минеральные ресурсы России.
 Экономика и управление. – 2011. – №6. – С. 7-18

10. Андреев С. И., Голева Р. В., Юбко В. М. Экономические и геополитические аспекты проблемы освоения минеральных ресурсов Мирового океана // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. – 2006. – № 3. – С. 72-78.

 Андреев С.И. Минерально-сырьевой потенциал дальневосточных морей и перспективы его освоения // Геология и полезные ископаемые Мирового океана. – 2014. – №4. – С. 5-23

 Андреев С. И., Бабаева С. Ф. Минеральныересурсы Мирового океана прагматическая реальность обозримого будущего или призрачный геополитическиймираж // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Техника и технологии. – 2014. – Т.7, № 5. – С. 501-511. Андреев С.И., Черкашев Г.А. Минеральные ресурсы глубоководных районов Мирового океана: состояние проблемы изучения и освоения // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. – 2018а. №1. – С. 10-15.

14. Андреев С.И., Черкашев Г.А. Твердые полезные ископаемые Мирового океана:проблемы изучения и освоения. В сборнике: 70 лет в Арктике, Антарктике и Мировом океане. Сборник научных трудов: посвященный 70-летнему юбилею НИИГА-ВНИИОкеангеология. Министерство природных ресурсов и экологии РФ, Федеральное агентство по недропользованию, Российская Академия наук, ФГБУ "Всероссийский научно-исследовательский институт геологии и минеральных ресурсов Мирового океана имени академика И.С. Грамберга". Санкт-Петербург, – 20186. – С. 405-414.

15. Аникеева Л.И., Гавриленко Г.М., Рашидов В.А., Семкова Т.А., Черкашев Г.А. Железомарганцевые корки подводного вулканического массива Эдельштейна и подводного вулкана, расположенного к западу от о. Парамушир (Курильская островная дуга) // Вулканология и сейсмология. – 2005. – № 6. – С. 47-60.

Аникеева Л.И., Казакова, В.Е., Гавриленко Г.М., Рашидов В.А.
 Железомарганцевые корковые образования Западно-тихоокеанской переходной зоны //
 Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле. – 2008. – №1. – С. 10-31.

17. Ануфриев Г.С., Болтенков Б.С. Скорость роста глубоководных океанических конкреций по потокам изотопов гелия и радиоактивных изотопов // Литология и полезные ископаемые. – 1997. – №5. – С. 451–457.

 Асавин А.М., Аникеева Л.И., Казакова В.А. и др. Распределение редких элементов и платиноидов в слоистых железомарганцевых корках // Геохимия. – 2008. – № 12. – С.1251–1279.

19. Астахов А.С. Позднечетвертичное осадконакопление на шельфе Охотского моря.
 – Владивосток: ДВНЦ АН СССР. – 1986. – 140 с.

20. Астахов А.С., Саттарова В.В., Свининников А.И., Астахова Н.В., Доманов М.М., Иванов М.В. Марганцевые металлоносные осадки котловины Дерюгина Охотского моря: Химический состав, геологические условия формирования // Тихоокеанская геология. – 2007. – Т. 26, – № 5. С.13-31.

21. Астахова Н. В. Геохимические особенности осадков впадины Дерюгина (Охотское море) // Тихоокеанская геология. – 2000. – Т.19, №2. – С. 87-93

22. Астахова Н.В. Аутигенные образования в позднекайнозойских окраинных морях Востока Азии. – Владивосток.: Дальнаука. – 2007. – 242 с.

 Астахова Н.В. Благородные, редкоземельные и цветные металлы в железомарганцевых корках подводных вулканов Японского моря // Доклады академии наук. – 2008. – Т. 422, №4. – С. 522-527.

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

25. Астахова Н.В. Благородные металлы в железомарганцевых образованиях дальневосточных морей: источники поступления // Океанология. – 2017. – Т.57, №4. – С. 618-627.

26. Астахова Н.В. Железомарганцевые корки Центральной котловины Японского моря // Литология и полезные ископаемые. – 2018. – № 5. – С. 384-396.

27. Астахова Н.В. Гидротермальный рудогенез Японского моря // Геология и геофизика. – 2021. – Т.62, №9. – С. 1191-1203.

28. Астахова Н.В., Введенская И.А. Химический состав и генезис железомарганцевых образований подводных вулканов и возвышенностей Японского моря // Вулканология и сейсмология. – 2003. – №6. – С. 36-43.

Астахова Н.В., Саттарова В.В. Геохимия железомарганцевых образований центральной части Охотского моря // Вулканология и сейсмология. – 2005. – № 3. – С. 29-33.

30. Астахова Н.В., Введенская И.А., Карабцов А.А., Молчанова Г.Б. Формы нахождения благородных и цветных металлов в железомарганцевых образованиях центральной части Охотского моря // Доклады академии наук. – 2008. – Т.421, №2. – С.214-218.

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

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

Астахова Н.В., Лопатников Е.А., Цой И.Б. Геохимия марганцевых конгломератов возвышенности Витязя (Японское море) // Вулканология и сейсмология. – 2015. – №6. С. 13-23.

34. Астахова Н.В., Лопатников Е.А., Можеровский А.В., Ярощук Е.И.
 Гидротермальные образования возвышенности Первенца (Японское море) //
 Вулканология и сейсмология. – 2019. – №4. – С. 29-39

Атлас морфологических типов железомарганцевых конкреций Мирового океана.
 Брно. – 1990. – 211 с.

36. База данных по геохимическим, экологическим и биологическим эталонным материалам // URL: http://georem.mpch-mainz.gwdg.de/

 Базилевская Е.С. Исследование железо-марганцевых руд океана. Труды Геологического института. – М: Наука. – 2007, – Вып. 518. 189 с.

 Базилевская Е.С. Океанская среда и освоение железо-марганцевых руд океанского дна // Доклады академии наук. – 2009. – Т.429, №3. – С. 355-358.

 Базилевская Е.С., Сколтнев С.Г., Степанец М.И. Железомарганцевые корки океана
 — индикаторы среды рудоотложения // ДАН СССР. – 1991. – Т. 321, –№4. – С. 804– 809.

40. Балашов Ю.А. Геохимия редкоземельных элементов. – М.: Наука, – 1976. – 267 с.

41. Балашов Ю.А., Лисицын А.П. Миграция редкоземельных элементов // Океанологические исследования. – 1968. №18. – С. 213-282.

42. Басов И.А. Стратиграфические перерывы в осадочном чехле северо-западной Пацифики и их связь с геологическими событиями. Геол. дна Тих. океана и зоны перехода к Азиат. контин. – Владивосток. ДВО АН СССР. – 1989. – 22 с.

43. Батурин Г.Н., Фишер Э.И., Фишер В.Л. О содержании золота в железомарганцевых конкрециях океана// ДАН СССР. – 1984. – Т.275. № 2. – С. 421-424.

44. Батурин Г.Н. Геохимия железомарганцевых конкреций океана. – М.: Наука. – 1986. – 328 с.

45. Батурин Г.Н. Руды океана. – М.: Наука. – 1993. – 303 с.

Батурин Г.Н., Дубинчук В.Т., Савельев Д.П., Деркачев А.Н., Цуканов Н.В.,
 Золотых Е.О. // Железомарганцевые корки на дне Берингова моря // Доклады академии наук. – 2010. – Т.435, №2. – С.225-229.

47. Батурин Г.Н. Геохимия Гидротермальных железомарганцевых корок Японского моря // Доклады академии наук. – 2012. – Т.445, №2. – С. 179-184.

48. Батурин Г.Н., Дубинчук В.Т. Микроструктуры железомарганцевых конкреций океана. Атлас микрофотографий. – М.: Наука. – 1989. – 288 с.

49. Батурин Г.Н., Коноплева Е.В., Дубинчук В.Т., Мельников М.Е. Платина и золото в железомарганцевых корках Тихого Океана // Океанология. – 2005. – Т.45. № 2. – С. 286–294.

50. Батурин Г. Н., Дубинчук В. Т., Рашидов В. А. Особенности распределения микроэлементов в железомарганцевых корках со дна Охотского моря // Доклады академии наук. – 2011. – Т.440, № 2. – С. 213–219.

51. Батурин Г.Н., Дубинчук В.Т., Рашидов В.А., Железомарганцевые корки Охотского моря // Океанология. – 2012. – Т.52, №1. – С. 95-108.

52. 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.

53. 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.

54. Берсенев И.И., Школьник Э.Л. Фосфориты дна Японского моря //Фосфаты Востока Азии и прилегающих морей. – Владивосток: ДВНЦ АН СССР. – 1984. – С. 162-179.

 Берсенев И.И., Леликов Е.П., Безверхний В.Л., Ващенкова Н.Г., Съедин В.Г., Терехов Е.П., Цой И.Б. Геология дна Японского моря. – Владивосток: ДВНЦ АН СССР, – 1987. – 140 с.

56. Блохин Н.В. Зарубина В.В.Иванов П.Е. Михайлик Экстракционно-атомноабсорбционное определение золота в морских железомарганцевых образованиях после его концентрирования дибутилсульфидом в толуоле // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2023. – Т. 334. – № 1. С.19-29.

57. Богданов Ю.А., Зоненшайн Л.П., Лисицын А.П. Подражанский А.М., Сагалевич А.М., Сорохтин О.Г. Железомарганцевые рудные образования подводных гор океана // Изв. АН СССР, серия геологическая. – 1987. – № 7. – С. 103-120.

58. Богданов Ю.А., Сорохтин О.Г., Зоненшайн Л.П. и др. Железомарганцевые корки и конкреции подводных гор Тихого океана. – М.: Наука. – 1990. – 228 с.

59. Богданов Ю.А., Горшков А.И., Гурвич Е.Г. и др. Железо-марганцевые корки и конкреции гайотов северо-западной части Тихого океана // Геохимия. – 1998. – №5. – С. 518–531.

60. Богданов Ю.А., Лисицин А.П., Сагалевич А.М., Гурвич Е.Г. Гидротермальный рудогенез океанского дна. – М.: Наука. – 2006. – 527 с.

61. Богомолов В.А. Разработка методики предварительного гравитационного обогащения руд со свободным золотом с целью повышения достоверности его

определения // Горный информационно-аналитический бюллетень (научнотехнический журнал). – 2013. – № 1. – С. 338–344.

62. Большаков А.К., Большакова Р.А., Шаинян С.Х. О возрасте осадочных образований Северо-Охотского прогиба // Возраст геологических образований Охотоморского региона и прилегающих территорий. – Владивосток: ДВО АН СССР. – 1989. – С. 16-26.

 Бондаренко В.И., Рашидов В.А., Селиверстов Н.И., Шкира В.А. Подводный вулкан к западу от о-ва Парамушир // Вулканология и сейсмология. – 1994. – №1. – С. 13-18.

64. Бортников Н.С., Волков А.В., Галямов А.Л., Викентьев И.В., Аристов В.В., Лаломов А.В., Муращов К.Ю. Минеральные ресурсы высокотехнологичных металлов в России: состояние и перспективы развития // Геология рудных месторождений. – 2016. – Т. 58,№2. – С. 97-119.

65. Варенцов И.М., Дриц В.А., Горшков А.И., Сивцов А.В., Сахаров Б.А. Процессы формирования Мп-Fe-корок в Атлантике: минералогия, геохимия главных и рассеянных элементов, подводная гора Крылова // Генезис осадков и фундаментальные проблемы литологии. – М.: Наука. – 1989. – С. 58-78.

66. Волков И.И. К вопросу о механизме формирования железо-марганцевых конкреций в современных осадках // Геохимия. – 1977, – №7. – С. 916–923.

Волков И.И., Логвиненко Н.В., Соколов Е.Г., Леин А.Ю. Родохрозит // Литология и геохимия осадков Тихого океана (транстихоокеанский профиль) (Тр. ГИН АН СССР. Вып. 334). – М.: Наука. – 1979. – С. 85–91.

68. Волохин Ю.Г. Мезозойское и кайнозойское кремненакопление в окраинных бассейнах востока Азии. – Владивосток : Дальнаука. – 2013. – 334 с.

Волохин Ю.Г., Иванов В.В. Геохимия и металлоносность углеродистых силицитов триаса Сихотэ-Алиня // Литология и полезные ископаемые. – 2007. – № 4. – С. 406–425.

70. Волохин Ю.Г., Карабцов А.А. Благородные металлы в углеродистых кремнях триаса Сихотэ-Алиня // Доклады академии наук. – 2009. – Т. 426, № 1. – С. 84–89.

71. Волохин Ю.Г., Карабцов А.А. Минералы в углеродистых силицитах триаса Сихотэ-Алиня // Литология и полезные ископаемые. – 2016. – № 5. – С. 465–484.

72. Волохин Ю.Г., Карабцов А.А., Устинов А.Ю. Марганцевая минерализация в мезозойских кремнистых отложениях Сихотэ-Алиня и Наданьхада-Алиня // Тихоокеанская геология. – 2019. – Т.38. № 1. – С. 32–52.

73. Волохин Ю.Г., Ханчук А.И., Михайлик П.Е., Михайлик Е.В. Минеральный состав марганцевых корок вулкана Беляевского (Японское море) // Доклады РАН. Науки о Земле. – 2020а. – Т.491, №2. – С. 31-36.

74. Волохин Ю.Г., Михайлик П.Е., Михайлик Е.В. Минералы в марагнцевых образованиях вулкана Беляевского (Японское море) // Тихоокеанская геология. – 2020б. – Т.39, №4. – С. 53-76.

75. Гавриленко Г. М. Подводная вулканическая и гидротермальная деятельность как источник металлов в железо-марганцевых образованиях островных дуг. – Владивосток: Дальнаука. – 1997. – 165 с.

76. Гавриленко Г.М., Храмов С.В. Железомарганцевые образования склонов Курильской островной дуги // Вулканология и сейсмология. – 1986. – №2. – С. 97-100.

77. Гайоты Западной Пацифики и их рудоносность / Ю.Г. Волохин, М.Е, Мельников,
Э.Л. Школьник и др., – М.: Наука. – 1995. – 368 с.

Геология дна. Японское море // Атлас: Геология и полезные ископаемые шельфов
 России. – М.: Научный мир. – 2004. Карта, – л. 3-23.

79. Геодекян А.А., Удинцев Г.Б., Баранов Б.В., и др. Коренные породы дна центральной части Охотского моря // Советская геология. – 1976. – № 6. – С. 12-31.

 Геологическое строение Охотоморского региона // Ред. О.С. Корнев. – Владивосток: ДВНЦ АН СССР. – 1982. – С. 3-76.

81. Гершанович Д.Е. Особенности современного глубоководного осадкообразования в северной половине Японского моря // Метеорология и гидрология. – 1951. – №11. – С. 11-15.

82. Гнибиденко Г.С. Тектоника дна окраинных морей Дальнего Востока. – М.: Наука.
– 1979. – 163 с.

83. Гнибиденко Г.С. Основные черты тектоники Охотского моря // Геологическое строение Охотоморского региона. – Владивосток: ДВНЦ АН СССР. – 1982. – с. 3-21.

84. Голозубов В.В., Касаткин С.А., Yokoyama K., Tsutsumi Yu., Kiokawa Sh. Миоценовые дислокации при формировании впадины Японского моря (на примере о. Цусима) // Геотектоника. – 2017. – №4. – С. 83-100.

85. Горбаренко С.А., Ковалюх Н.Н., Одинокова Л.Ю., [и др] Верхнечертвертичные осадки Охотского моря и реконструкция палеокеналогических условий // Тихоокеанская геология. – 1988. – №2. – С. 25-34.

86. Горшков А.И., Березовская В.В., Батурин Г.Н., Сивцов А.В. Природа железомарганцевых корок с подводных гор Японского моря // Океанология. – 1992. – Т.32.
№3. – С. 542–549. 87. Государственный доклад «О состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации в 2014 году» / главный редактор Е. А. Киселев ; Министерство природных ресурсов и экологии Российской Федерации. – Москва. – 2015. – 315,[2] с.

88. Грамберг И.С., Александров П.А., Ершов Ю.П. Карбонатная система и гидрохимическая структура океана. Литосфера океанов: состав, строение, развитие, прогноз и оценка минеральных ресурсов. Ч.1. – СПб. – 1995. – С. 115–126.

 Крамм-Осипов Л.М., Репечка М.А. Марганцевые корки на дне Японского моря // Океанология. – 1975. – Т.15, № 4. – С. 672-674.

90. Гребнева-Балюк О.Н., Кубракова И.В. Определение элементов платиновой группы в геологических объектах методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой: возможности и ограничения // Журнал аналитической химии. – 2020. – Т.75, № 3. – С. 195–208.

91. Гурвич Е.Г. Металлоносные осадки Мирового океана. – М.: Научный мир. – 1998.
– 340 с.

92. Дальневосточные моря России. Том 3. Геологические и геофизические исследования / отв. Ред. Р.Г. Кулинич. – 2007. – 503 с.

93. Деркачев А.Н., Тарарин И.А., Леликов Е.П., Можеровский А.В., Грайнерт Й., Баринов Н.Н. Проявление низкотемпературной гидротермальной деятельности в задуговом бассейне Охотского моря (Курильская глубоководная котловина) // Тихоокеанская геология. – 2002. – Т 21. № 3. – С. 14-26.

94. Диатомовые водоросли России и сопредельных стран. Ископаемые и современные / Ред. И.В. Макарова. Издательство С.-Петербургского университета. – 2002. – С. 48-49.

95. Долгаль А.С., Зарубина Н.В., Иваненко А.Н., Иванов М.В. Новикова П.Н., Михайлик П.Е., Михайлик Е.В., Рашидов В.А. Геолого-геофизические исследования гайота Сет / Материалы ежегодной научной конференции "Вулканизм и связанные с ним процессы". – Петропавловск-Камчатский. – 2015. – С. 130-134.

96. Дубинин А.В. Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой: определение редкоземельных элементов в стандартных образцах отложений океанического генезиса // Геохимия. – 1993. – №11. – С. 1605-1619.

97. Дубинин А.В. О формировании конкреций в Гватемальской котловине по данным геохимии редкоземельных элементов // Геохимия. – 1996. – №12. – С. 1210-1219.

98. Дубинин А.В. Геохимия редкоземельных элементов в океане. – М.: Наука. – 2006.
– 360 с.

 Дубинин А.В., Стрекопытов С.В. Исследование поведения редкоземельных элементов при выщелачивании океанских осадков // Геохимия. – 2001. – №7. – С. 762-712.

100. Дубинин А. В., Свальнов В. Н. Геохимия марганцеворудного процесса в океане по данным изучения редкоземельных элементов // Литология и полезные ископаемые. – 2003. – № 2. – С. 115-125

101. Дубинин А.В., Успенская Т.Ю., Гавриленко Г.М., Рашидов В.А. Геохимия и проблемы генезиса железомарганцевых образований островных дуг западной части Тихого океана // Геохимия. – 2008. – №12. – С. 1280-1303.

102. Дубинин А. В., Свальнов В. Н., Бережная Е. Д.Римская-Корсакова М.Н., Демидова Т.П. Геохимия редких и рассеянных элементов в осадках и марганцевых микроконкрециях Ангольской // Литология и полезные ископаемые. – 2013. – № 3. – С. 191-214.

103. Дубинин А. В., Успенская Т. Ю., Римская-Корсакова М. Н., Демидова Т. П. Редкие элементы и изотопный состав Nd и Sr в марганцевых микроконкрециях Бразильской котловины Атлантического океана // Литология и полезные ископаемые. – 2017. – № 2. – С. 99–120

104. Евланов Ю.Б., Коновалов П.В., Маркевич П.В., Свининников А.И. Новые данные о строении подводных вулканических гор в пределах котловин Японского моря // Геологическое строение дна Японского и Филиппинского морей. – Владивосток: ДВНЦ, – 1979. – С. 114-119.

105. Железомарганцевые конкреции Тихого океана. – М.: Наука. – 1976. – 291 с.

106. Железомарганцевые конкреции центральной части Тихого океана. – М.: Наука, –
1986. – 340 с.

107. Зарубина Н. В., Блохин М. Г., Михайлик П. Е., Сегренев А. С. Определение элементного состава стандартных образцов железомарганцевых образований методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой // Стандартные образцы. – 2014. – № 3. – С. 33-44.

108. Захаров Ю.Д., Мельников М.Е., Худик В.Д. и др. Новая находка позднемеловых аммоноидей (Cephalopoda) в осадках дна океанов // Тихоокеанская геология. – 2003. – Т. 22, №5. – С. 51–57.

109. Золотов Ю.А. Очерки аналитической химии. – М.: Химия. – 1977. – 240 с.

110. Зырянов В.Н. Топографические вихри в динамике морских течений. – М.: ИВП РАН. – 1995. – 239 с.

111. Иванов В.В., Ханчук А.И., Михайлик П.Е. Природа самородного золота в железомарганцевых корках северо-западной части Тихого океана // Доклады РАН. Науки о Земле. – 2021. – Т.497. № 1. – С. 44–48.

112. Иванова Ю.М. Зарубин Н.В. Определение элементного состава железомарганцевых образований методами плазменной спектрометрии при селективном выщелачивании // Молодежный научный форум: Естественные и медицинские науки. – 2015. – №9 (27). – С. 71-79.

113. Иванова Ю.М., Михайлик П.Е., Михайлик Е.В., Зарубина Н.В., Блохин М.Г. Вещественный состав и условия формирования железомарганцевых корок хребта Зонне (Курильская котловина, Охотское море) // Геология и геофизика. – 2019. – Т.60, №9. – С. 1292-1309.

114. Интерпретация геохимических данных. Учеб, пособие / Е.В. Скляров [и др.]; под ред. Е.В. Склярова. – М.: Интермет Инжиниринг. – 2001. – 288 с.

115. Кайнозойский рудогенез в шельфовых областях России / Министерство природных ресурсов РФ. Российская академия наук, Всероссийский научноисследовательский институт геологии и минеральных ресурсов Мирового океана. Под ред. В.Л. Иванова – СПб., ВНИИОкеангеология. – 2005. – 167 с.

116. Калинчук В.В., Астахов А.С. Атмохимические ореолы рассеяния ртути над активными геологическими структурами северной части Японского моря // Геология и геофизика. – 2014. – №12. – С. 1728-1737.

117. Кобальтбогатые руды Мирового океана. СПб.: ВНИИОкеангеология. 2002. 167 с.

118. Кобальтоносные железомарганцевые корки океана (Андреев С.И., Ванштейн Б.Г, Аникеева Л.И. и др.). Морская геология и геофизика. – М.: ВИЭМС. – 1988. – 53 с.

119. Козлов В.Ф. Модели топографических вихрей в океане. – М.: Наука, – 1983. – 200
с.

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

121. 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 железо-марагнцевых корках Магеллановых гор (Тихий океан) // Доклады академии наук. – 2004. – Т.397, №2. – С. 253-257.

122. Константинова Н.П., Ханчук А.И., Михайлик П.Е., Сколотнев С.Г., Иванова Е.В., Бич А.С., Черкашев Г.А. Новые данные о составе железомарганцевых корок разлома

Долдрамс, центральная Атлантика // Доклады РАН. Науки о земле. – 2021. – Т.496, № 2. – С. 1-5.

123. Контракт на разведку кобальтоносных железомарганцевых корок между Международным органом по морскому дну и Министерством природных ресурсов и экологии Российской Федерации. – 2015. – 47 с.

124. Кравцова Р.Г., Макшаков А.С., Таусон В.Л., Белозерова О.Ю., Татаринов В.В. Формы нахождения золота в рудах и минералах Наталкинского месторождения (Северо-Восток России) // Геодинамика и тектонофизика. – 2022. – Т.13. № S2, 0595.

125. Кронен Д. Подводные минеральные месторождения. – М.: Мир. – 1982. – 392 с.

126. Кругляков В.В., Мельников М.Е., Голева Р.В. и др. Рудные корки подводных поднятий Мирового океана. – Геленджик, ГП ЦГГЭ. – 1993. – 127 с.

127. Кругляков В.В., Мельников М.Е., Пономарева И.Н. Биологические факторы при формировании оксидных океанических руд // Известия вузов. Геология и разведка. – 2000. – №5. – С. 52–58.

128. Кубракова И. В., Кощеева И. Я., Тютюнник О. А., Асавин А. М. Роль органического вещества в накоплении платины океаническими железомарганцевыми образованиями // Геохимия. – 2010. – № 7. – С. 698-707.

129. Кубракова И. В. Набиуллина С. Н., Тютюнник О. А. Определение ЭПГ и золота в геохимических объектах: опыт использования спектрометрических методов // Геохимия. – 2020. – Т.65, № 4. – С. 328-342.

130. Кузнецова А.И., Петров Л.Л., Финкельштейн А.Л., Меньшиков В.И., Оценка качества элементного анализа силикатных пород по результатам участия в международной программе профессионального тестирования геоаналитических лабораторий – GEOPT // Аналитика и контроль. – 2002. – Т.6, №5. – С. 584-592.

131. Кузнецова А.И., Зарубина О.В., Айсуева Т.С. Определения микроэлементов в серии стандартных образцов почв GSS-10-16 (Китай) различными аналитическими методами // Заводская лаборатория. – 2007. – Т. 73, №4. – С.66-73.

132. Курносов В.Б. Гидротермальные изменения базальтов в Тихом океане и металлоносные отложения. – М.: Наука. – 1986. – 251 с.

133. Левитан М.А., Лукша. В.Л., Толмачева А.В. История седиментации в северной части Охотского моря в течение последних 1.1 млн лет // Литология и полезные ископаемые. – 2007. – №3. – С. 227-246.

134. Леликов Е.П., Маляренко А.Н. Гранитоидный магматизм окраинных морей Тихого океана // Владивосток: Дальнаука. 1994. С. 150-156.

135. Леликов Е.П., Емельянова Т. А., Съедин В.Т. и др. Новые данные по радиоизотопному датированию вулканитов Охотского и Японского морей // Тихоокеанская геология. – 2001. – № 5. – С. 118-122.

136. Леликов Е.П., Емельянова Т.А., Кулинич Р.Г., Съедин В.Т., Цой И.Б. Геологическое строение дна Охотского моря (новые данные) // Строение, геодинамика и металлогения Охотского региона: Тез. Докл. Междунар. Науч. Симпоз. Южно-Сахалинск: ИМГиГ СахНЦ ДВО РАН. – 2002. – С. 85-88.

 Леликов Е.П., Емельянова Т. А. Вулканогенные комплексы Охотского и Японского морей (сравнительный анализ) // Океанология. – 2007. – Т. 47, № 2. – С. 294– 303.

138. Линькова Т.И., Иванов Ю.Ю. К вопросу о возрасте и скорости роста железомарганцевых конкреций // ДАН СССР. – 1988. – Т. 302, №1. – С. 202–206.

139. Линькова Т.И., Иванов Ю.Ю. Магнитостратиграфическое изучение железомарганцевых корок из центральной части Тихого океана // Тихоокеанская геология. – 1992. – №2. – С. 3–11.

140. Лисицын А.П. Процессы океанской седиментации: литология и геохимия. – М.: Наука. – 1978. – 392 с.

141. Лисицын А.П., Гордеев В.В., Демина Л.Л., Лукашин В.Н. Геохимия марганца в океане // Известия АН СССР. Серия геологическая. – 1985. – №3. – С. 3–29.

142. Лисицын А.П., Богданов Ю.А., Гурвич Е.Г. Гидротермальные образования рифтовых зон океана. – М.: Наука. – 1990. – 256 с.

143. Лисицын А. П., Богданов Ю.А., Гордеев В.В. и др. / Гидротермальные системы и осадочные формации срединно-океанических хребтов Атлантики. – М.: Наука. – 1993. – 256 с.

144. Лисицын А. П. Ледовая седиментация в Мировом океане. – М.: Наука. – 1994г. – 448с.

145. Лихт Ф.Р. Структура осадков и фации Японского моря / Лихт, Ф.Р., Астахов, А.С., Боцул, Ф.И. [и др]. – Владивосток.: ДВНЦ АН СССР. – 1983. –287 с.

146. Логвиненко Н.В., Волков И.И., Соколов У.Г. Родохрозит в глубоководных осадках Тихого океана // ДАН СССР. – 1972. – Т.203. № 1. – С. 204–207.

147. Лыгина Т.И., Глазырина Н.В., Глазырин Е.А. Результаты изучения магматических пород одного из участков зоны Кларион-Клиппертон (Тихий океан) / Геология морей и океанов: Материалы XXII Международной научной конференции (Школы) по морской геологии. Т. II. – М.: ИО РАН. – 2017. – с.349-354.

148. Мандругин А.В., Седельникова Г.В., Кузнецов А.П., Пучкова Т.В., Серебряный Б.Л., Симакова Л.Г., Гума В.И. Современные методики анализа горных пород, руд и технологических продуктов при лабораторно- аналитическом сопровождении ГРР на благородные и цветные металлы // Руды и металлы. – 2015. – № 1. – С. 64–73.

149. Марушкин А.И., Корсаков О.Д., Кругляков В.В. и др. Исследование органического вещества железо-марганцевых конкреций Северо-Восточной котловины Тихого океана // Геохимия. – 1986. – №11. – С. 1661–1663.

150. Матвиенков В.В., Марова Н.А. Возраст формирования магматических комплексов и связанных с ними структур поднятия Маркус–Неккер // Известия АН СССР. Серия геологическая. – 1975. – №5. – С. 126–129.

151. Мельников М.Е. Месторождения кобальтоносных марганцевых корок // Геленджик.: ФГУГП ГНЦ «Южморгеология». – 2005. – 230 с.

152. Мельников М.Е. Строение и вещественный состав железомарганцевых образований гайота Йомей (Императорский хребет) // Кобальтоносные железомарганцевые корки Тихого океана. СПб. ВНИИОкеангеология. – 1993. – С. 47-57.

153. Мельников М.Е., Попова Т.В., Мечетин А.В., Куров В.А. Осадочные рудоносные тела гайотов Йомей и Нинтоку (Императорский Хребет) // Кобальтоносные железомарганцевые корки Тихого океана. – СПб. ВНИИОкеангеология. – 1993. – С. 38-46.

154. Мельников М.Е., Пуляева И.А. Железомарганцевые корки поднятия Маркус–Уэйк и Магеллановых гор Тихого океана: строение, состав, возраст // Тихоокеанская геология. – 1994. – №4. – С. 13–27.

155. Мельников М.Е., Школьник Э.Л., Пуляева И.А., Попова Т.В. Результаты детального изучения оксидной железомарганцевой фосфоритовой минерализации на гайоте ИОАН (Западная Пацифика) // Тихоокеанская геология. – 1995. – Т.14. № 5. – С. 4-20.

156. Мельников М.Е., Подошувейт В.Б., Пуляева И.В. и др. Среднемиоценовые вулканические постройки на гайоте Дальморгеология (Магеллановый горы, Тихий океан) // Тихоокеанская геология. – 2000. – Т.19, №5. – С. 38–46.

157. Мельников М. Е., Плетнев С. П. Распределения церия в скоплениях железомарганцевых корок различного ранга на Магеллановых горах (Тихий океан) // Геология и полезные ископаемые Мирового океана. – 2009. – № 1. – С. 23-36.

158. Мельников М.Е., Плетнев С.П. Возраст и условия формирования кобальтоносных марганцевых корок на гайотах Магеллановых гор // Литология и полезные ископаемые. – 2013. – №1. – С. 3-16

159. Мельников М.Е., Плетнев С.П., Анохин В.М., Седышева Т.Е., Иванов В.В. Вулканические постройки на гайотах Магеллановых гор (Тихий океан) // Тихоокеанская геология. – 2016. – Т.35, №6. – С. 46-53

160. Меро Д. Минеральные богатства океана. – М., Прогресс. – 1969. – 440 с.

161. Методика НСАМ 237-С. Золото. Методика (метод) измерений. Определение золота в горных породах, рудах и продуктах их переработки экстракционно-атомно-абсорбционным методом с органическими сульфидами : отраслевая методика III категории точности : редакция 2016 г. : утверждена Федеральным научно-методическим центом лабораторных исследований и сертификации минерального сырья «ВИМС» МПР России : введена в действие 13.04.2016 / разработана Восточно-Сибирским научно-исследовательским институтом геологии, геофизики и минерального сырья (ВостСибНИИГГиМС), Центральным научно-исследовательским геологоразведочным институтом цветных и благородных металлов (ЦНИГРИ). – М : ВИМС. – 2016. – 18 с.

162. Методические указания № 74. НСАМ. Управление качеством аналитической работы. – М. – 1997. – 15 с.

163. Минерагенеическая карта Мирового океана / Объяснительная записка. – СПб. – 2008. – 84 с.

164. Минеральные ресурсы Мирового океана. Концепция изучения и освоения (на период до 2020 г.) / гл. ред. С. И. Андреев. – СПб.: ВНИИОкеангеология. – 2007. – 97 с.
165. Минерально-сырьевые ресурсы Российской Арктики. Состояние. Перспективы. Направление исследований. – СПб.: Наука. – 2007. – 767 с

166. Мирлин Е.Г., Лыгина Т.И., Асавин А.М., Чесалова Е.И. Вулкано-тектоническая активность океанской литосферы в восточном секторе Тихого океана // Океанологические исследования. – 2019. – Т. 47, № 1. – С. 198–222

167. Михайлик Е.В., Хершберг Л.Б., Чудаев О.В. О механизме формирования кобальтомарганцевых корок на гайотах Магеллановых гор Тихого океана // Вестник ДВО РАН. – 2003. – №6. – С. 87–93.

168. Михайлик Е.В., Ханчук А.И. Роль топографических вихрей Тэйлора-Хогга в формировании кобальто-марганцевых корок гайотов Магеллановых гор Тихого Океана // Доклады академии наук. – 2004. – Т. 394. №2. – С. 234-236.

169. Михайлик Е.В., Ханчук А.И., Михайлик П.Е., Баринов Н.Н., Зарубина Н.В. Первая находка видимого золота в железомарганцевых корках Тихого океана // Доклады академии наук. – 2013. – Т. 449, №5. – С. 574-578.

170. Михайлик П. Е. Состав, строение и условия формирования железомарганцевых корок Японского и Охотского морей: специальность 25.11.00 «Геология, поиски и разведка твердых полезных ископаемых, минерагения» : автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук / Михайлик Павел Евгеньевич ; Российская академия наук, Дальневосточное отделение, Дальневосточный геологический институт. – Владивосток, 2009. – 22 с. – Библиогр.: с.23. – Место защиты: Дальневосточный геологический институт ДВО РАН.

171. Михайлик П.Е., Деркачев А.Н., Чудаев О.В., Зарубина Н.В. Железомарганцевые корки подводных возвышенностей трога Кашеварова (Охотское море) // Тихоокеанская геология. – 2009. – Т.28, № 1. – С. 32-43.

172. Михайлик П.Е., Ханчук А.И. Железомарганцевые корки с подводных вулканов задуговых бассейнов – новый генетический тип месторождений галлия // Доклады академии наук. – 2011. – Т. 439, №4. – С. 520-522

173. Михайлик П.Е., Ханчук А.И., Михайлик Е.В., Иванов М.В., Еловский Е.В., Мельников М.Е. Новые данные о концентрации ртути в железомарганцевых корках с подводных гор северо-западной Пацифики // Доклады академии наук. – 2012. – Т. 447. № 5. – С. 546-551.

174. Михайлик П.Е., Михайлик Е.В., Зарубина Н.В., Баринов Н.Н., Съедин В.Е., Леликов Е.П. Вещественный состав и распределение РЗЭ в железомарганцевых корках подводных возвышенностей Беляевского и Медведева (Японское море) // Тихоокеанская геология. – 2014а. – № 3. – С. 3-16.

175. Михайлик П.Е., Ханчук А.И., Михайлик Е.В., Зарубина Н.В., Блохин М.Г. Новые данные о распределении редкоземельных элементов и иттрия в гидротермальноосадочных Fe-Mn корках Японского моря по результатам фазового анализа // Доклады академии наук. – 2014б. – Т. 454, №3. – С. 322-327.

176. Михайлик П.Е., Ханчук А.И., Михайлик Е.В., Баринов Н.Н., Зарубина Н.В. Самородное золото в железомарганцевых корках гайота Детройт (Императорский хребет, Тихий океан) // Вестник ДВО РАН. – 2014в. – №4. – С. 13-24.

177. Михайлик П.Е., Михайлик Е.В., Блохин М.Г., Зарубина Н.В. Источники галлия в железомарганцевых корках Японского моря // Геология и геофизика. – 2015. – Т. 56, №8. – С. 1456-1472.

178. Михайлик П.Е., Еловский Е.В., Михайлик Е.В., Блохин М.Г. Распределение редкоземельных элементов и иттрия в донных осадках котловины Дерюгина в районе Баритовых гор // Океанологические исследования: материалы VII конференции молодых ученых. Владивосток. Дальнаука. – 2016. – 228 с.

179. Михайлик П.Е., Михайлик Е.В., Зарубина Н.В., Блохин М.Г. Распределение редкоземельных элементов и иттрия в гидротермально-осадочных железомарганцевых корках Японского моря по результатам фазового анализа // Геология и геофизика. – 2017. – Т. 58. – С. 1928-1943.

180. Михайлик П.Е., Ханчук А.И., Михайлик Е.В., Иванов М.В., Рашидов В.А., Зарубина Н.В., Блохин М.Г., Баринов Н.Н., Плетнев С.П. Аномально высокое содержание ртути в гидрогенных железомарганцевых корках гайота Сет (СЗ Пацифика) // Геология и геофизика. – 2018. – Т. 59, № 3. – С. 275-285.

181. Михайлик П.Е., Вишневская И.А., Михайлик Е.В., Блохин М.Г., Червяковская М.В., Рашидов В.А., Жэнь С. Генезис и изотопный состав Nd железомарганцевых образований Охотского моря и Курильской островной дуги // Геология и геофизика. – 2021. – Т. 62, № 9. – С. 1309-1326.

182. Михайлик П.Е., Ханчук А.И., Михайлик Е.В., Рашидов В.А. Распределение химических элементов в минеральных компонентах железомарганцевых корок С-3 Пацифики // Доклады РАН. Науки о Земле. – 2022. – Т. 504, №1. – С. 34-40.

183. Михайлик П.Е., Ханчук А.И., Михайлик Е.В., Рашидов В.А., Савельев Д.П., Зарубина Н.В. Железомарганцевые корки северной Пацифики // Тихоокеанская геология. – 2023. – Т. 42, №2. – С. 3-35.

184. Мягкая И.Н., Сарыгоол Б.Ю., Лазарева Е.В., Ищук Н.В., Жмодик С.М. Формы нахождения золота и серебра в рудах Ново-Урского месторождения (Салаирский кряж) // Металлогения древних и современных океанов. – 2017. – № 1. – С. 171–176.

185. Некрасов И.Я. Геохимия, минералогия и генезис золоторудных месторождений. –
М.: Наука. – 1991. – 302 с.

186. Николаева И.В., Палесский С.В. Козьменко О.А. Аношин Г.Н. Определение редкоземельных и высокоразрядных элементов в стандартных геологических образцах методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) // Геохимия. – 2008. – №10. – С 1085-1091.

187. Николаева И.В. Палесский С.В., Чирко О.С., Черноножкин С.В. Определение основных и примесных элементов в силикатных породах методом масс-спектрометрии с индуктивно-связаной плазмой после сплавления с LiBO2 // Аналитика и контроль. – 2012. – Т.16, №2. – С. 134-142.

188. Ожогина Е.Г., Дубинчук В.Т., Кузьмин В.И., Рогожин А.А. Особенности методики изучения минерального состава железомарганцевых конкреций океана // Вестник КРАУНЦ. Сер. Науки о земле. – 2004. – № 3. – С. 86-90.

189. Озерова Н.А. Ртуть и эндогенное рудообразование. – М.: Наука. – 1986. – 232 с.

190. Орлов А.А. Формы железомарганцевых образований Охотского моря // Геологическое строение Охотоморского региона. Владивосток: Дальневост. Кн. Изд-во. – 1982. – С. 101-106.

191. Основные черты геологического строения дна Японского моря. – М.: Наука. – 1978. – 264 с.

192. ОСТ 41-08-212-04. Управление качеством аналитических работ. Нормы погрешности при определении химического состава минерального сырья и классификация методик лабораторного анализа по точности результатов. – М.: ФГУП ВИМС. – 2004.– 23 с.

193. Павлова Л.М., Радомская В.И., Шумилова Л.П., Иванов В.В. Модельные эксперименты с многокомпонентными растворами и грибной биомассой: возможность металлоносного биоминералообразования при угленакоплении // Вестник УрО РАН. – 2019. – № 7 (295). – С. 33–42.

194. Павлюткин Б.И., Голозубов В.В. Палеоботанические свидетельства Времени возникновения Японского моря // Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле. – 2010. – Вып. 16, №2. – С. 19-26.

195. Перетяжко И.С., Савина Е.А., Пуляева И.А., Юдин Д.С. Внутриплитный вулканизм гайота Альба: геодинамические модели формирования Магеллановых гор в Тихом океане на протяжении 100 млн лет // Геология геофизика. – 2023. – Т.64, –№1. – С 3-33.

196. Пилипчук М.Ф., Пиковский Ю.И., Круглякова Р.П. и др. Органическое вещество в железомарганцевых конкрециях пелагических районов океана // ДАН СССР. – 1987. – Т. 297, №3. – С. 700–703.

197. Плетнев С.П., Мельников М.Е., Пунина Т.А., Смирнова О.Л., Копаевич Л.Ф. Новые палеонтологические данные по гайотам Говорова, Вулканолог и Коцебу (Магеллановы горы, Тихий океан) // Тихоокеанская геология. – 2017. – Т.36. №2. – С. 86-92.

198. Плющев В.Е., Степин Б.Д. Аналитическая химия рубидия и цезия. – М.: Наука. – 1975. – 224 с.

199. Прокудин В.Г., Съедин В.Т., Валитов М.Г., Медведев С.Н. Центральная котловина Японского моря: история изучения и тектоника // Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле. – 2018. – Вып. 40, № 4. – С. 1-22.

200. Пуляева И.А. Этапы формирования железомарганцевых корок Магеллановых гор Тихого океана. Автор. дисс. на соиск. уч. степ. кан. геол.-мин наук. – СПб. – 1999. – 27 с.

201. Пунин Ю.О., Сметанников О.Г., Демидова Г.Е. и др. О динамике формирования океанических железомарганцевых конкреций // Литология и полезные ископаемые. 1– 995. – №1. – С. 40–50.

202. Пупышев А.А. Атомная спектроскопия и атомный спектральный анализ. Библиографический указатель русскоязычных книг по теории, аппаратуре и практике применения методов // Аналитика и контроль. – 2016. – Т. 20. № 1. – С. 67–102.

203. Пущин И.К., Берсенев И.И., Берсенев Ю.И. и др. О находке железомарганцевых конкреций в северо-западной части Японского моря // Тр. Тихоокеанского Океанологического Института. – 1975. – Т. 7.– С. 94-95.

204. Рой С. Месторождения марганца. – М.: Мир. – 1986. – 520 с.

205. Рашидов В.А., Бондаренко В.И. Подводный вулканический массив Эдельштейна (Курильская островная дуга) // Вулканология и сейсмология. – 2003. – №1. – С. 3-13.

206. Савенко В.С. Физико-химический анализ процессов формирования железомарганцевых конкреций в океане. – М: ГЕОС. – 2004. – 150 с.

207. Сапожников Д.Г. Возможные источники металлов при образовании марганцевых месторождений // Марганцевое рудообразование на территории СССР. – М.: Наука. – 1984. – С. 4–13.

208. Сахно В.Г. Новейший и современный вулканизм Юга Дальнего Востока. – Владивосток: Дальнаука. – 2008. – 128 с.

209. Сахно В.Г., Уткин И.В. Пеплы вулкана Чанбайшань в осадках Японского моря: идентификация по макро- и редкоземельным элементам и определения возраста их извержений. // Доклады академии наук. – 2009. – Т.428, №5. – С. 641-647.

210. Свининников А.И., Съедин В. Т. Физические свойства пород кайнозойских вулканогенных комплексов Японского моря // Тихоокеанская геология. – 1984. – №3. – С. 7–15.

211. Селиверстов Н.И. Геодинамика зоны сочленения Курило-Камчатской и Алеутской островных дуг. – Петропавловск-Камчатский: Издательство КамГУ им. Витуса Беринга. – 2009. – 191 с. 212. Скорнякова Н.С. Андрущенко П.Ф. Морфология и внутреннее строение железомарганцевых конкреций // Железомарганцевые конкреции Тихого океана. Тр. ИО АН СССР.– М.: Наука. – 1976. – Т.108. – С. 91-122.

213. Скорнякова Н.С., Батурин Г.Н., Гурвич Е.Г. и др. Железомарганцевые корки и конкреции Японского моря // ДАН СССР. – 1987. – Т. 293. №2. – С. 430-434.

214. Сметанникова О. Г., Франк-Каменецкий В. А. Возможности рентгенодифракционных методов при диагностике гидроксидов марганца. Методы дифракционных исследований кристаллических материалов. – Новосибирск: Наука, Сибирское отделение. – 1989. – С. 100-107.

215. Смирнов В.И. О металлогении океана. Металлогения. – М.: Наука, – 1993. – С. 153–162.

216. Стащук М.Ф. Сложные окислы марганца в железомарганцевых образованиях возвышенности Ламонт (Тихий океан) // ДАН СССР. – 1988. – Т.301, №5. – С. 1203–1205.

217. Страхов Н.М., Штеренберг Л.Е., Калиненко В.В., Тихомирова Е.С. Геохимия осадочного марганцоворудного процесса. – М.: Наука. – 1968. – 495 с.

218. Стрекопытов С.В., Дубинин А.В. Определение Zr, Hr, Mo, W, Th, в стандартных образцах океанических отложений методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой // Журнал аналитической химии. – 1997. – Т. 12. Вып. 12. – С. 1296-1298.

219. Стрекопытов С.В., Дубинин А.В., Волков И.И. Общие закономерности поведение РЗЭ в пелагических осадках Тихого океана // Литология и полезные ископаемые. – 1999. – №2. – С. 133-145.

220. Стрекопытов С.В., Успенская Т.Ю. Виноградова Е.Л. Дубинин А.В. Геохимия раннего диагенеза осадков Кандалашского залива Белого моря // Геохимия. – 2005. – № 2. – С. 144-157.

221. Строение земной коры в области перехода от Азиатского континента к Тихому океану / ред. Е.И. Гальперин, И.П. Косминская. – М.: Наука. – 1964. – 306 с.

222. Съедин В.Т. Особенности кайнозойского базальтоидного магматизма и вопросы происхождения Японского моря // Тихоокеанская геология. – 1989. – № 2. – С 30-38.

223. Съедин В.Т., Емельянова Т.А. Вулканические комплексы Японского и Охотского и морей на основе радиоизотопного датирования (по данным драгирования)/ Вулканизм и геодинамика. (Мат. Ш-го Всерос. симпозиума по вулканологии и палеовулканологии в г. Улан-Удэ). – Улан-Удэ: Бурятский НЦ СО РАН. – 2006. – Т. 2. – С. 343–347.

224. Таусон В.Л., Гелетий В.Ф., Меньшиков В.И. Уровни содержания, характер распределения и формы нахождения ртути как индикаторы источников ртутного загрязнения природной среды // Химия в интересах устойчивого развития. – 1995. – Т. 3. № 1-2. – С. 161-173.

225. Терентьева Л.А., Афанасьева Л.Д., Чалкова Г.К., Ванифатова Н.Г., Торгов В.Г.,. Золотов Ю.А Экстракционно-атомно-абсорбционный метод одновременного определения золота и серебра в геохимических объектах // Заводская лаборатория. – 1983. – Т. 49. № 8. – С. 25–29.

226. Точилина С.В. Биостратиграфия (радиолярии) кайнозойских отложений Берингова моря // Геология Командорской котловины. – Владивосток: ДВНЦ ФР СССР. – 1980. – С.13-28.

227. Успенская Т.Ю., Горшков А.И., Гавриленко Г.М., Сивцов А.В. Железомарганцевые корки и конкреции Курильской островной дуги: их строение, состав, генезис // Литология и полезные ископаемые. – 1989. – № 4. – С. 30-40.

228. Уткин В.П. Восточно-Азиатская глобальная сдвиговая зона, вулканический пояс и окраинные моря // ДАН СССР. – 1978. – Т.240, №2. – С. 400-403.

229. Ханчук А.И., Михайлик П.Е., Михайлик Е.В., Зарубина Н.В., Блохин М.Г. Особенности распределения редкоземельных элементов и иттрия в минеральных компонентах железомарганцевой корки гайота Детройт, Тихий океан // Доклады академии наук. – 2015. – Т.465, №4. – С. 479-483.

230. Хершберг Л.Б., Михайлик Е.В., Чудаев О.В., и др. Особенности геологического строения и рудоносность гайота Роскомнедра Магеллановых гор (Тихий океан). Тихоокеанская геология. – 2002. – Т.21. № 1. – С. 96-110.

231. Холодов В.Н. О роли сероводородных бассейнов в осадочном рудообразовании // Литология и полезные ископаемые. – 2002. – № 5. – С. 451–473.

232. Чудаев О.В. Источники рудного вещества. Гайоты Западной Пацифики и их рудоносность. – М.: Наука. – 1995. – С. 326–336.

233. Чурсанов Ю.В., Старовойтов А.В. Атомно-абсорбционное определение золота в анализаторе с электротермической атомизацией и предварительным выделением соосаждением с теллуром // Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия. – 2013. – № 15. – С. 18-24.

234. Чухров Ф.В., Горшков А.И., Сивцова А.В., Березовская В.В. О новых минеральных компонентах океанических марганцевых микроконкрециях // Известия АН СССР. Серия геологическая. – 1979. – № 1. – С. 83-90.
235. Чухров Ф.В., Горшков В.А., Дриц В.А. Гипергенные окислы марганца. – М.: Наука. – 1989. – 208 с.

Шельфовая область Японского моря. Геология и минерагения / Под ред. В.И.
 Ушакова. – СПб., ВНИИОкеангеология. – 2006. – 137 с.

237. Школьник Э.Л. Факторы морского фосфатогенеза и оценка перспектив фосфоритоносности Дальнего Востока СССР. Автореф. дисс. на соиск. уч. степ. Дг-мн. Новосибирск. – 1989. – 36 с.

238. Школьник Э.Л., Жегалло Е.А., Батурин Г.Н., и др. Исследование марганцевой и железомарганцевой минерализации в разных природных обстановках методами сканирующей электронной микроскопии // Науч. ред. Г.Н. Батурин. – М.: Эслан. – 2012. – 472 с.

239. Штеренберг Л.Е., Антипов М.П. Деркачев А.Н. Особенности конкреционного Fe-Мп-рудообразования в современных морях // Литология и полезные ископаемые. – 1984. – № 1. – С. 62-77.

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

241. Штеренберг Л.Е., Антипов М.П., Ильев А.Я., Александрова В.А., Сивцов А.В., Ильичева Л.В., Корина Е.А. Железомарганцевые образования Охотского моря // Известия АН СССР. Серия геологическая. – 1987. – № 12. – С. 106-115.

242. Шульга Н.А. Сравнительная характеристика алканов железомарганцевых конкреций рудной провинции Кларион-Клиппертон // Океанология. – 2018. – Т.58, №5. – С. 731-738

243. Юбко В.М., Мельников М.Е. Трансрегиональная генетическая модель глубоководного марганцеворудного процесса. Геология твердых полезных ископаемых Мирового океана. – Геленджик. НИПИ океан-геофизика. – 2003. – С. 5–20.

244. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Геохимия марганца. – Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН. – 2014. – 540 с.

245. A geological model of polymetallic nodule deposits in the Clarion Clipperton Frzcture Zone. Technical Study: No.6: International Seabed Authority. – 2010. – 210 p.

246. Abbey S. Studies in 'Standard Samples' of Silicate Rocks and Minerals 1969-1982 // – Can. Geol. Surv. – 1983. – V. 83-15. – P. 114.

247. Abouchami W., Galer S.J.G., Koschinsky A., Pb and Nd isotopes in NE Atlantic Fe–Mn crusts: proxies for trace metal paleosources and paleocean circulation // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1999. – V. 63. – P. 1489–1505.

248. Achterberg E.P., Van den Berg C.M.B. Chemical speciation of chromium and nickel in the western Mediterranean // Deep-Sea Res. II. – 1997. – V. 44. – P. 693-720.

249. Alibo D.S., Nozaki Y. Rare earth elements in seawater: Particle association, shalenormalization, and Ce oxidation // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1999. – V. 63, N3/4. – P. 363-372

250. Alvarado J., Petrola A. Determination of cadmium, chromium, lead, silver and gold in Venezuelan red mud by atomic absorption spectrometry // Journal of Analytical Spectrometry. -1989. - V. 4, No. - P. 411-414.

251. Aplin A.C., Cronan D.S. Ferromanganese oxide deports from the central Pacifc Ocean // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1985. – V. 49. N. 2. – P. 427-436.

252. Arcuri E.J., Ehrlich H.L. Influence of Hydrostatic Pressure on the Effects of the Heavy Metal Cations of Manganese, Copper, Cobalt, and Nickel on the Growth of Three Deep-Sea Bacterial Isolates // Applied and Environmental Microbiology. – 1977. – V. 33.– P. 282-288.

253. Arrhenius G., Bonatti E. Neptunism and volcanism in the ocean // Progress In oceanography– New-York. Pergamon Press. – 1965. – V 3. – P. 7-21.

254. Axelsson M.D., Rodushkin I., Ingri J., Öhlander B. Multielemental analysis of Mn-Fe nodules by ICP-MS: optimisation of analytical method // Analyst. – 2002. – V. 127. – P. 76-82.

255. Banakar V.K. Deep-sea ferromanganese deposits and their resource potential for India // Journal of the Indian Institute of Science. -2010. - V. 90, No4. - P. 535-541

256. Battaini P., Bemporad E., De Felicis D. The fire assay reloaded // Gold Bulletin. – 2014.
- V. 47. – P. 9–20.

257. Baranov B.V. Seliverstov N.I., Murav`ev A.V., Muzurov E.L. The Komandorsky Basin as f product of spreading behind a transform plate boundary // Tectonophysics. – 1991. – V. 199. – P. 237-269.

258. Baturin G.N., Dubinchuk V.T., Azarnova L.A., Ozhogin D.O. Geochemistry and Behaviors of Rare Earth Elements in Ferromanganese Crusts // Proceeding of the Minerals of the Ocean - integrated strategies – 3. St-Petersburg. – 2006. – P. 23-24.

259. Bau M., Dulski P. Comparative study of yttrium and rare-earth elements behaviours in fluorine-rich hydrothermal fluids // Contributions to Mineralogy and Petrology. – 1995. – V. 119. – P. 213-223.

260. Bau M., Koschinsky A., Dulski P., Hein J.R. Comparison of the partitioning behaviors of yttrium, rare earth elements, and titanium between hydrogenetic marine ferromanganese crusts and seawater. // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1996. – V. 60. – P. 1709-1725.

261. Bau M. Scavenging of dissolved yttrium and rare earths by precipitating iron oxyhydroxide: Experimental evidence for Ce oxidation, Y-Ho fractionation, and lanthanide tetrad effect // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1999. – V. 63, No.1. – P. 67–77.

262. Bau M., Koschinsky A. Oxidative scavenging of cerium on hydrous Fe oxide: Evidence from the distribution of rare earth elements and yttrium between Fe oxides and Mn oxides in hydrogenetic ferromanganese crusts // Geochemical Journal. -2009. - V.43. - P.37 - 47.

263. Bau M., Schmidt K., Koschinsky A., Hein J.R., Kuhn T., Usui A. Discriminating between different genetic types of marine ferro-manganese crusts and nodules based on rare earth elements and yttrium // Chemical Geology. 2014. V. 381. P. 1-9.

264. Bayon G., Lemaitre N., Barrat J.A., Wang X., Feng D., Duperron S.. Microbial utilization of rare earth elements at cold seeps related to aerobic methane oxidation // Chemical Geology. – 2020. – V.555, 119832.

265. Bender M., Broecker W., Gornits V., Middel U., Kay R., Sun S., Biscay P. Geochemistry of three cores from the East Pacific Rise // Earth and Planetary Science Letters. – 1971. – V. 12. – P. 425-433.

266. Benites M., Hein J, R., Mizell K., Blackburn T., Jovane L. Genesis and Evolution of Ferromanganese Crusts from the Summit of Rio Grande Rise, Southwest Atlantic Ocean // Minerals. -2020. - V.10, No 4. -349.

267. Berezhnaya E.D., Dubinin A.V. Determination of the platinum-group elements and gold in ferromanganese nodule reference material NOD-A-1 // Geochemistry International. – 2017.
– V. 55. – P 218–224.

268. Berkovits L.A., Obolyaninova V.G., Parghin A.K., Romanovskaya A.R. A System of Sediment Reference Samples: Oo // Geostandards Newsletter. – 1991. – V. 15. – P. 85-109

269. Bodeï S., Manseau A., Geoffroy N., Baronnet A., Buatier M. Formation of todorokite from vernadite in Ni-rich hemipelagic sediments // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2007, – V. 71. – P. 5698–5716.

270. Bolton B.R., E[on N.F., Ostwald J., Kudress H.R. Gepchemistry of ferromanganese crusts and nodules from the South Tasman Rise, Southeast of Australia // Marine Geology. – 1988. – V.84. – P. 53-80.

271. Bonatti E., Kreamer T., Rydell H. Classification and genesis of submarine iron manganese deposits // In: Ferromanganese deposits on the ocean floor. – Wash.: National Science Foundation/ – 1972. – P. 149-165.

272. Bostrom K., Peterson M. Precipitates from hydrothermal exhalations on the East Pacific Rise // Economic Geology. – 1966. – V. 61. – P. 1258-1265.

273. Brugger J., Liu W., Etschmann B., Mei Y., Sherman D. M., Testemale D. A review of the coordination chemistry of hydrothermal systems, or do coordination changes make ore deposits? // Chemical Geology. – 2016. – V.447. – P. 219-253.

274. Bruland K. W. Oceanographic distributions of cadmium, zinc, nickel, and copper in the North Pacific // Earth and Planetary Science Letters. – 1980. – V. 47. – P. 176–198

275. Burnet B.R., Nealson K.H. Organic films and microorganisms associated with manganese nodules // Deep Sea Res. – 1981. – V. 28. – P. 637–645.

276. Burns E.G., Burns V.M., Stockman H. A review of the todorokite-buserite problem implications to the mineralogy of marine manganese nodules // American Mineralogist. – 1983. – V. 68. – P. 972-980.

277. Burton K. W., Bourdon B., Birck J.-L., Allègre C. J., Hein J. R. Osmium isotope variations in the oceans recorded by FeMn crusts // Earth and Planetary Science Letters. – 1999. – V. 171. – P. 185-197.

278. Burton K. W., Vance D. Glacial-interglacial variations in the neodymium isotope composition of seawater in the Bay of Bengal recorded by planktonic foraminifera // Earth and Planetary Science Letters. -2000 - V.176 - P.425-441.

279. Buser U., Grutter A. Uber die Natur der Manganknollen // Schweizerische Mineralogische und Petrographische Mitteilungen. – 1956. – V. 36. – P. 49-62.

280. Butkevitch V.S. The formation of marine iron-manganesedeposits and the role of microorganisms in the latter // Wissenschaft. Meeresinst. Ber. -1928. - V. 3. - P. 7-80.

281. Byrne R.H. Inorganic speciation of dissolved elements in seawater: the influence of pH on concentration ratios // Geochemical Transactions. – 2002. – V3, №2. – P. 11-16.

282. Byrne R.H., Kump L.R., Cantrell K.J. The influence of temperature and pH on trace metal speciation in seawater // Marine Chemistry. – 1988. – V.25. – P. 163-181.

283. Byrne R. H., Kim K. H. Rare earth element scavenging in seawater // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1990. – V. 54. – P. 2645–2656.

284. Cao A., Zhang J., Zhang H., Chen Z., Cui G., Liu Z., Li Y., Liu Q Dissolved rare earth elements in the Northwest Pacific: Sources, water mass tracing, and crossshelf fluxes // Frontiers in Marine Science. – 2023. – V10, 1135113.

285. Chandramohan D., Lokabharathi P. A., Nair S., Matondkar S. G. P. Bacteriology of ferromanganese nodules from the Indian Ocean // Geomicrobiology Journal. – 1987. – V.5. – P. 17-31.

286. Chen J. C., Owen R.M. The hydrothermal component in ferromanganese nodules from the southeast Pacific Ocean // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1989. – V.53. – P. 1299-1305.

287. Christensen J.N., Halliday A.N., Godfrey L.V., Hein J.R., Rea D.K. Climate and ocean dynamics and the lead isotopic records in Pacific ferromanganese crusts // Science. – 1997. – V. 277. – P. 913–918.

288. Clague D., Dalrymple G.B. The Hawaiian-Emperor volcanic chain. Part I. Geologic evolution. USGS professional paper 1350. – 1987. – P. 5-54

289. Claude C., Suhr G., Hofmann A.W., Koschinsky A. U-Th chronology and paleoceanographic record in a Fe-Mn crust from the NE Atlantic over the last 700 ka // Geochimica et Cosmochimica Acta. -2005. - V. 69. - P. 4845-4854.

290. Clauer N., Stille P., Bonnot-Courtois C. Moore W.S. Nd-Sr isotopic and REE constraints on the genesis of hydrothermal manganese crusts in the Galapagos // Nature. – 1984. – V. 311. – P. 743-745.

291. Coleman M., Fleet A., Donson P. Preliminary studies of manganese-rich carbonate nodules from Leg 68, Site 503, equatorial Pacific //Init. Repts. Deep-Sea Drill. Project. – 1982. – V. 68. – P. 481–489.

292. Conrad T., Hein J.R., Paytan A., Clague D.A. Formation of Fe-Mn crusts within a continental margin environment // Ore Geology Review. – 2017. – V. 87. – P. 25-40.

293. Coppin F., Berger G., Bauer A. Castet S., Loubet M. Sorption of lanthanides on smectite and kaolinite // Chemical Geology. – 2002. – V. 182. – P. 57-68.

294. Corathers L.A., Manganese: U.S. Geological Survey Mineral Commodity Summaries. – 2013. – P. 100–101.

295. Corliss J.B., Dymond J., Gordon L.I., Edmond J.M., von Herzen R.P., Ballard H.D., Green K., Williams D., Balnbridge A., Crane K., van Andel T.H. Submarine thermal springs on the Galapagos Rift // Science. – 1979. – V. 203. – P. 1073-1083.

296. Craig J.D., Andrews J.E., Meylan M.A. Ferromanganese deposits in the Hawaiian Archipelago // Marine Geology. – 1982. – V. 45. – P.127-157.

297. Crecelius E.A., Carpenter R., Merrill R.T. Magnetism and magnetic reversals in ferromanganese nodules // Earth and Planetary Science Letters. – 1973. – V. 17. – P. 391–396.

298. David K., Frank M., O'Nions R.K., Belshaw N.S., Arden J.W. The Hf isotope composition of global seawater and the evolution of Hf isotopes in the deep Pacific Ocean from Fe–Mn crusts // Chemical Geology. -2001. - V. 178. - P. 23-42.

299. Davranche M., Pourret O., Gruau G., Dia A. Impact of humate complexation on the adsorption of REE onto Fe oxyhydroxide // Journal of Colloid and Interface Science. – 2004. – V. 277. – P. 271–279.

300. Davranche M., Pourret O., Gruau G., Dia A., Le Coz-Bouhnik M. Adsorption of REE(III)-humate complexes onto MnO2: Experimental evidence for cerium anomaly and lanthanide tetrad effect suppression // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2005. – V. 69. – P. 4825–4835.

301. Davranche M., Pourret O., Gruau G., Dia A., Jin D., Gaertner D. Competitive binding of REE to humic acid and manganese oxide: impact of reaction kinetics on development of Cerium anomaly and REE adsorption // Chemical Geology. – 2008. – V. 247. – P. 154–170.

302. De Carlo E. H., Wen X.-Y., Irving, M. The influence of redox reactions on the uptake of dissolved Ce by suspended Fe and Mn oxide particles // Aquatic Geochemistry. – 1998. – V.3. – P. 357–389.

303. De Young J.H., Sutphun D.M., Cannon W.F. International strategic minerals Inventory summary report – manganese // U.S. Geol. Sirv. – 1984. 930-A. – 22 p.

304. Dekov V.M., Scholten J.C., Botz R., Gabre-Schönberg C.-D., Stoffer P. Fe-Mn-(hydr)oxide – carbonate crusts from the Kebrit Deep, Red Sea: Precipitation at the seawater/brine redoxcline // Marine Geology. – 2007. – V. 236. – P. 95–119.

305. Donat J.R., Bruland W.K. Trace Elements in the Oceans. In: Salbu, B., Steinnes, E. (Eds.) Trace Elements in Natural Waters. – FL. CRC Press Boca Raton. – 1995. – P. 247-281.

306. Douvill E. Charlou J.L., Oelkers E.H., Bienvenu P., Jove Colon C.F., Donval J.P., Fouquet Y., Prieur D., Appriou P. The Rainbow vent fluids (36°14'N, MAR): the influence of ultramafic rocks and phase separation on trace metal content in Mid-Atlantic Ridge hydrothermal fluids // Chemical Geology. – 2002. – V. 184. – P. 37–48.

307. Dullo W.-Chr., Biebow N., Georgeleit K. SO178-KOMEX Cruise Report. 2004. 125 p.

308. Eckhardt J.D., Glasby G.P., Puchelt H., Berne, Z. Hydrothermal manganese crusts from Enarete and Palinuro seamounts in the Tyrrhenian Sea. // Marine Georesources & Geotechnology. – 1997. – V.15. – P. 175–208.

309. Ehrlich H. L. The formation of ores in the sedimentary environment of the deep sea with microbial participation: the case for ferromanganese concretions // Soil Science. -1975. -V.119. -P.36-41.

310. Ehrlich H.L. Manganese Oxide Reduction as a Form of Anaerobic Respiration // Geomicrobiology Journal. – 1987. – V. 5. – P. 423-431

311. Ehrlich H.L. Ocean manganese nodules: Biogenesis and bioleaching possibilities. In: Kawatra SK and Natarajan KA (eds.) Mineral Biotechnology: Microbial Aspects of Mineral Beneficiation, Metal Extraction, and Environmental Control. 2001. P. 239–265.

312. Ehrlich H.L., Newman D.K. Geomicrobiology.CRC Press. 2009. 606 p.

313. Elci L., Sahan D., Basaran A., Soylak M. Solid phase extraction of gold (III) on amberlite XAD-2000 prior to its flame atomic absorption spectrometric determination // Environmental Monitoring and Assessment. – 2007. – V. 132. – P. 331–338

314. Elderfield H. The oceanic chemistry of the rare earth elements. Phil. Trans. Roy. Soc. London A. – 1988. – V. 325. – P. 105–126.

315. Falkowski P. G. Wilson C. Phytoplankton productivity in the North Pacific ocean since 1900 and implications for absorption of anthropogenic CO_2 // Nature. – 1992. – V. 358. – P 741-743.

316. Finney B., Heath G.R., Lyle M. Growth rates of manganese-rich nodules at MANOP Site H (Eastern North Pacific) // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1984. – V.48. – P. 911-919.

317. Fitzgerald W. F., Gill G. A. Kim J. P. An Equatorial Pacific Ocean Source of Atmospheric Mercury // Science. – 1984. – V. 224. – P. 597-599.

318. Fitzgerald C.E., Gillis K.M. Hydrothermal manganese oxide deposits from Baby Bare seamount in the Northeast Pacific Ocean // Marine Geology. – 2006. – V. 225. – P. 145-156.

319. Fitzgerald W. F., Lamborg C. H., Hammerschmidt C. R. Marine Biogeochemical Cycling of Mercury // Chemical Review. – 2007. – V. 107. – P. 641-662.

320. Flanagan F.J., Gottfried D. USGS Rock Standards, III: Manganese-Nodule Reference Samples USGS-Nod-A-1 and USGS-Nod-P-1. US Geol. Surv. – 1980. – V. 1155. – P. 1-39.

321. Fouad H.K., Elrakaiby R.M., Hashim M.D. The application of flame atomic absorption spectrometry for gold determination in some of its bearing rocks // American Journal of Analytical Chemistry. – 2015. – V. 6. – P. 411–421.

322. Fouquet Y., von Stackelberg U., Charlou J. L., Erzinger J., Herzig P. M., Mühe R., Wiedicke M. Metallogenesis in back-arc environments; the Lau Basin example // Economic Geology. – 1993. – V. 88, №8. – P. 2154-2181.

323. Föllmi K.B., Cramp A., Föllmi K.B., Alexandrovich J.M. et al., Dark-light rhythms in the sediments of the Japan sea: preliminary results from Site 798, with some additional results from sites 797 and 799 // Proc. ODP, Sci. Results. – 1992. – V. 127/128. Pt. I. – P. 599-576.

324. Frakes L.F., Exon N.F., Granath J.W. Chemistry of manganese nodules from Cape Leeuwin field off Western Australia // BMR Journal of Australian Geology and Geophysics. – 1977. – V. 2. – P. 232-233.

325. Francheteau J., Needham H.D., Chonkroune P. Massive deep-sea sulphide ore deposits discovered on the East Pacific Rise // Nature. – 1979. – V. 277. – P. 523-528.

326. Frank M. Radiogenic isotopes: tracers of past ocean circulation and erosional input // Reviews of Geophysics. – 2002. – V. 40. – P. 1-38.

327. Frank M., O'Nions R.K. Sources of Pb for Indian Ocean ferromanganese crusts: a record of Himalayan erosion? // Earth and Planetary Science Letters. – 1998. – V.158. – P. 121–130.

328. Frank M., O'Nions R. K., Hein J. R., Banakar V. K. 60 Myr records of major elements and Pb–Nd isotopes from hydrogenous ferromanganese crusts: Reconstruction of seawater paleochemistry // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1999. – V. 63. – P. 1689–1708.

329. Freslon N., Bayon G., Toucanne S., Bermall S., Bollinger C., Chéron S., Etoubleau J., Germain Y., Khripounoff A., Ponzerver, E., Rouget M.-L. Rare earth elements and neodymium isotopes in sedimentary organic matter // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2014. – V.140. – P. 177-198.

330. Fuchs S., Hannington M.D., Petersen S. Divining gold in seafloor polymetallic massive sulfide systems // Miner Deposita. – 2019. – V. 54. – P. 789-820.

331. Garik P. The formation of patterns in non-equilibrium growth // Nature. – 1990. – V.
343. – P. 523–530.

332. Gatellier J., Jean-Robert Disnar J. Kinetics and mechanism of the reduction of Au(III) to
Au(0) by sedimentary organic materials // Organic Geochemistry. – 1990. – V.16. – P. 631-640.

333. GeoReM: A New Geochemical Database for Reference Materials and Isotopic Standards. – Germany. – 2005. – URL: http://georem.mpch-mainz.gwdg.de/

334. Ghiorse W.C. Biology of iron- and manganese-depositing bacteria // Annual Review of Microbiology. – 1984. – V.38. – P. 515-550.

335. Gill G.A., Fitzgerald W.F. Mercury in the surface waters of the open ocean // Global Biogeochemical Cycles. – 1987. – №3. – P. 199-212.

336. Glasby G.P., Keays R.R., Rankin P.C. The distribution of rare earth, precious metals and other trace elements in Recent and fossil deep-sea manganese nodules // Geochemical Journal. – 1978. – V. 12 (4). – P. 229-243.

337. Glasby G.P. Accumulation rates or hydrothermal metalliferrous sediments in the Lau Basin, SW Pacific // Geo-Marine Letters. – 1986. – V. 6. – P. 51-56.

338. Glasby G.P., Cherkashov G.A., Gavrilenko G.M., Rashidov V.A., Slovtsov I.B. Submarine hydrothermal activity and mineralization on the Kurile and western Aleutian island arcs, N.W. Pacific // Marine Geology. – 2006. – V. 231. – P.163–180

339. Glasby G. P., Ren X., Shi S., Pulyaeva, I. A. Co-rich manganese crust from the Magellan Seamount cluster: the long journey through time // Geo-Marine Letters. – 2007. – V.27. – P. 315–323.

340. Glasby G.P., Mountain B., Vineesh T.C., Banakar, V., Rajani R., Ren X. Role of hydrology in the formation of Co-rich Mn crusts from the equatorial N pacific, equatorial S Indian ocean and the NE Atlantic ocean // Resource Geology. -2010. - V. 60. - P. 165-177.

341. Goldberg, E. D. Chemistry--the oceans as a chemical system, in Hill, M. N., Composition of seawater, comparative and descriptive oceanography, v. 2, of The sea: New York, Interscience Publishers. – 1963. – P. 3-25.

342. González F.J., Somoza L., Hein J.R., Medialdea T., León R., Urgorri V., Reyes J., Martín-Rub, J.A., Phosphorites Co-rich Mn nodules and Fe-Mn crusts from Galicia Bank, NE Atlantic: reflections of Cenozoic tectonics and paleoceanography // Geochemistry, Geophysics, Geosystems. – 2016. – V.17. – P. 346–374.

343. Goto K. T., Shimoda G., Anbar A. D., Gordon G. W., Harigane Y., Senda R., Suzuki K. Molybdenum isotopes in hydrothermal manganese crust from the Ryukyu arc system: Implications for the source of molybdenum // Marine Geology. – 2015. – V. 369. – P. 91–99.
344. Govindaraju K. Compilation of working values and sample description for 383

geostandards // Geostandards Newsletter. - 1994. - V. 18. - P. 1-158.

345. Graham I.J. Ditchburn R.G. Zondervan A. Beryllium isotope dating of ferromanganese nodules and crusts // New Zealand Science Review. – 2004. – V. 61. – P. 57-61.

346. Greaves M.J, Elderfield_H., Sholkovitz E.R Aeolian sources of rare earth elements to the Western Pacific Ocean // Marine Chemistry. – 1999. – V. 68. – P. 31-38.

347. Halbach P., Scherhag C., Hebisch U., Marchig V. Geochemical and mineralogical control of different genetic types of deep-sea nodules from the Pacific Ocean // Miner Deposita. – 1981. – V.16. – P. 59–64.

348. Halbach P., Manheim, F.T., Otten P. Co-rich ferromanganese crusts in the marginal seamount regions of the Central Pacific Basin - results of the Midpac 81. – Ersmetall. – 1982.
Bd. 35. – H. 9. – P. 447-453.

349. Halbach P., Segl M., Puteanus D., Mangini A., Co-fluxes and growth rates in ferromanganese deposits from central Pacific seamount areas // Nature. – 1983. – V. 304. – P. 716-719.

350. Halbach P., Puteanus D., Manheim F.T. Platinum concentration in ferromanganese Seamount Crusts from the Central Pacific // Natur wissenschaften. – 1984. – V. 71. – P. 577-579

351. Halbach P., Nakamura K., Wahsher M., et al. Probable modern analogue of Kurokotype massive sulphide deposits in the Okinawa Trough back-arc basin // Nature. – 1989. – V.338. – P. 496-499. 352. Halbach P. E., Jahn1 A., Koschinsky A. Fractionation of REEs in marine ferromanganese crusts controlled by the main oxide compounds and water depth / Proceedings of the "Minerals of the ocean – 7 & Deep-sea minerals and mining -4". St. Peterburg. VNIIOkeangeologia. – 2014. – P. 37-38

353. Haldar S.K. Chapter 2 - Economic Mineral Deposits and Host Rocks, Editor(s): S.K. Haldar. Mineral Exploration. Elsevier. – 2013. – P.23-39

354. Haley B. A., Klinkhammer G. P., McManus J. Rare earth elements in pore waters of marine sediments // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2004. – V. 68, № 6. – P. 1265–1279.

355. Hannington M., Herzig P., Scott S., Thompson G., Rona P. Comparative mineralogy and geochemistryof gold-bearing sulfide deposits on the mid-oceanic ridges. // Marine Geology. – 1991. – V.101. – P. 217-248.

356. Harris R.C., Crocket J.H. Stainton, M. Palladium, iridium and gold in deep sea manganese nodules // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1968. – V. 32. – P. 1049-1056.

357. Heezen B.C., Matthews J.L., Catalano R. et al. Western Pacific guyots. Initial reports of the Deep Sea Drilling Project. W. – 1973. – V. 20. – P. 653–723.

358. Hein, J.R., O'Neil, Jones M.G. Origin of authigenic carbonates in sediments from Bering Sea // Sedimentology. – 1979. – V. 26. No. 5. – P. 681–705.

359. Hein J.R., Manheim E.T., Schwab W.G. Geological and geochemical data for seamounts and associated ferromanganese crust in and near the Hawaiian, Jonston Island and Palmira Island Exclusive Economic Zones. U.S. Geol. Serv., Open – File Rep. 1985a, N 292. 126 p.

360. Hein J.R., Manheim F.T., Schwab W.C., Davis A. S. Ferromanganese crusts from Necker Ridge, Horizon Guyot and S.P. Lee Guyot: Geological considerations // Marine Geology. – 19856. – V. 69. – P. 25-54.

361. Hein J.R., Morgenson L.A., Clague D.A., Koski R.A. Cobalt-rich ferromanganese crusts from the exclusive economic zone of the United States and nodules from the oceanic Pacific // In D. W. Scholl, A. Grantz, J. G. Vedder (eds). Geology and Resource Potential of the Continental Margin of Western North America and Adjacent Ocean Basins-- Beaufort Sea to Baja California. – 1987. – P. 753-771

362. Hein J.R., Schwab W.C., Davis A.S. Cobalt and platinum-rich ferromanganese crusts and associated substrate rocks from the Marshall Islands // Marine Geology. – 1988. – V. 78. – P. 255-283.

363. Hein J.R., Schulz M.S., Kang J.K. Insular and submarine ferromanganese mineralization of the Tonga-Lau region // Marine Mining. – 1990. – V.9, №3. – P. 305-354

364. Hein J.R., Yeh H.W., Gunn S.H., Sliter W.V., Benninger L.M., Wang C.H. Two major Cenozoic episodes of phosphogenesis recorded in equatorial Pacific seamount deposits // Paleoceanography. – 1993. – V. 8. – P. 293-311.

365. Hein J.R. Gibbs A.E., Clauge D.A., Torresan M. Hydrothermal mineralization along submarine rift zones, Hawaii // Marine Georesources and Geotechnology. – 1996. – V. 14. – P. 177-203.

366. Hein J.R., Zielinski S.E., Staudigel H. Composition of Co-Rich Ferromanganese Crusts and Substrate Rocks from the NW Marshall Islands and International Waters to the North, Tunes 6 Cruise // Open File Report 97-482. Department of the Interior U.S. Geological Survey. – 1997. – 65 p.

367. Hein J.R., Koschinsky A., Bau M., Manheim F.T., Kang J., Roberts L. Cobalt-rich ferromanganese crusts in the Pacific. In Handbook of Marine Mineral Deposits; CRC Marine Science Series; Cronan, D.S., Ed. CRC Press: Boca Raton. FL. USA. – 2000. – P. 239–279.

368. Hein J. R., Koschinsky A., Halliday A. N. Global occurrence of tellurium-rich ferromanganese crusts and a model for the enrichment of tellurium // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2003. – V. 67. – P. 1117-1127.

369. Hein J. R., Koschinsky A., McIntyre B. R. Mercury- and silver-rich ferromanganeseoxides, Southern California Borderland: Deposit model and environmental implications // Economic Geology. – 2005. – V.100. – P. 1151-1168.

370. Hein J.R., Schulz M. S., Dunham R.E., Stern R.J., Bloomer S.H. Diffuse flow hydrothermal manganese mineralization along the active Mariana and southern Izu-Bonin arc system, western Pacific // Journal of geophysical research. – 2008. – V. 113, B08S14

371. Hein J. R., Conrad T. A., Frank M., Christl M., Sager W. W. Copper-nickel-rich, amalgamated ferromanganese crust-nodule deposits from Shatsky Rise, NW Pacific // Geochemistry, Geophysics, Geosystems. – 2012. – V.13, Q10022.

372. Hein J. R., Mizell K., Koschinsky A., Conrad T. A. Deep-ocean mineral deposits as a source of critical metals for high- and green-technology applications: Comparison with land-based resources // Ore Geology Reviews. – 2013. – V. 51. – P. 1–14.

373. Hein J.R. Koschinsky A. 13.11 - Deep-Ocean Ferromanganese Crusts and Nodules.
Editor(s): Heinrich D. Holland, Karl K. Turekian. Treatise on Geochemistry (Second Edition).
Elsevier. – 2014. – P. 273-291.

374. Hein J. R., Spinardi F., Okamoto N., Mizell K., Thorburn D., Tawake A. Critical metals in manganese nodules from the Cook Islands EEZ, abundances and distributions // Ore Geology Reviews. – 2015. – V. 68. – P. 97-116.

375. Hein J. R., Conrad T., Mizell K., Banakar V. K., Frey F. A., Sager W. W. Controls on ferromanganese crust composition and reconnaissance resource potential, Ninetyeast Ridge, Indian Ocean // Deep-Sea Research I. – 2016 – V.110. – P. 1-19.

376. Hein J. R., Konstantinova N., Mikesell M., Mizell K., Fitzsimmons J. N., Lam P. J., Jensen L. T., Xiang Y., Gartman A., Cherkashov G., Hutchinson D. R., Till C. P. Arctic deep water ferromanganese-oxide deposits reflect the unique characteristics of the Arctic Ocean // Geochemistry, Geophysics, Geosystems. -2017. -V. 18. -P. 3771–3800.

377. Hein J.R., Whisman S. Resource potential of hydrothermal manganese deposits from global ocean // 28th Goldschmidt Conference, Boston, USA. – 2018. Abstract. – P. 1305.

378. Ho P., Lee J.M., Heller M. I., Lam P. J., Shiller A. M. The distribution of dissolved and particulate Mo and V along the U.S. GEOTRACES East Pacific Zonal Transect (GP16): The roles of oxides and biogenic particles in their distributions in the oxygen deficient zone and the hydrothermal plume // Marine Chemistry. -2018. - V.201. - P. 242-255.

379. Hodkinson R.A., Stoffers P., Scholten J., Cronan D.S., Jeschke G., Rogers T.D.S. Geochemistry of hydrothermal manganese deposits from the Pitcairn Island hotspot, southeastern Pacific // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1994. – V.58. – P. 5011–5029.

380. Hoernel K., Jicha B.R., Müller D., Portnyagin M., Werner R., Hauff F., Bezard R., Höfig T.W., Yogodzinski G. Role of the Aleutian Arc and NW Pacific seafloor in Pacific-wide plate reorganization in the Paleogene. American Geophysical Union. Fall Meeting. – 2019, abstract #T51A-02.

381. Hogg N.G. On the stratified Tailor column // J. Fliid Mech. – 1973. – V. 58. № 5. – P. 517-537.

382. Horner T. J., Schönbächler M., Rehkämper M., Nielsen S. G., Williams H., Halliday A.N., Xue Z., Hein J. R. Ferromanganese crusts as archives of deep water Cd isotope Compositions // Geochemistry, Geophysics, Geosystems. – 2010. – V. 11. – P. 1-10.

383. Hu R., Chen T., Ling H. Late Cenozoic history of deep water circulation in the western North Pacific: evidence from Nd isotopes of ferromanganese crusts // China Science Bulletin. - 2012. - V. 57. - P. 4077-4086.

384. Initial Reports of Deep-Sea Drilling Progect. V. 55. W. - 1977

385. Ito T., Komuro K. Paleoceanographic Setting and Preservation of Buried Manganese Deposits in DSDP/ODP Cores // Resource Geology. – 2006. – V. 50. – P. 457–470.

386. Iyer S.D. Evidences for Incipient Hydrothermal Event(s) in the Central Indian Basin: A Review // Acta Geologica Sinica. – 2005. – V.79, №1. – P. 77-86 387. Jahn B., Gallet S., Han J. Geochemistry of the Xining, Xifeng and Jixian sections, Loess Plateau of China: eolian dust provenance and paleosoil evolution during the last 140 ka // Chemical Geology. – 2001. – V. 178. – P. 71–94.

388. Jansson N. F., Liu W. Controls on cobalt and nickel distribution in hydrothermal sulphide deposits in Bergslagen, Sweden - constraints from solubility modeling. 2020. GFF. V. 142. – P. 87-95.

389. Jeandel, C., Bishop, J.K., Zindler, A., Exchange of neodymium and its isotopes between seawater and small and large particles in the Sargasso Sea // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1995. – V. 59. – P. 535–547.

390. Jiang, X., Lin, X., Yao, D. *et al.* Enrichment mechanisms of rare earth elements in marine hydrogenic ferromanganese crusts // Science. China Earth Science. – 2011. – V. 54. – P. 197–203.

391. Johnson J.E., Webb S.M., Ma C., Fischer W.W. Manganese mineralogy and diagenesis in the sedimentary rock record // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2016. – V. 173. – P. 210–231.

392. Jones R.S. Gold in Meteorites and in the Earth's crust. U.S. Geol. Survey. Geological survey circular 603. – 1974. – 4 p.

393. Jones L.H.P., Milne A.A. Birnessite, a new manganese oxide mineral from Aberdeenshire, Scotland // Mineralogical Magazine. – 1956. – V.31 (235). – P. 283-288

394. Jones C. E., Halliday A. N., Rea D. K., Owen R. M. Eolian inputs of lead to the North Pacific // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2000. – V. 64, №8. – P. 1405-1416.

395. Jones K. M., Khatiwala S. P., Goldstein S. L., Hemming S. R., van de Flierdt T. Modeling the distribution of Nd isotopes in the oceans using an ocean general circulation model // Earth and Planetary Science Letters. – 2008. – V. 272. – P. 610–619.

396. Joshima M., Usui A. Magnetostraigraphy of hydrogenetic manganese crusts from Northwestern Pacific seamounts // Marine Geology. – 1998. – V. 146. – P. 53–62.

397. Josso P., Parkinson I., Horstwood M., Lusty P., Chenery S., Bramley Murton Improving confidence in ferromanganese crust age models: A composite geochemical approach // Chemical Geology. – 2019. – V. 513. – P. 108–119.

398. Karpoff A.M., Peterschmitt I., Hoffert M. Mineralogy and geochemistry deposits on Emperor Seamounts, site 430, 431, and 431: authigenesis of silicates, phosphates and ferromanganese oxides // Science Research. – 1980. – V. 55. – P. 463-489.

399. Kashiwabara T., Takahashi Y., Tanimizu M., Usui A. Molecular-scale mechanisms of distribution and isotopic fractionation of molybdenum between seawater and ferromanganese oxides // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2011. – V. 75. – P. 5762-5784.

400. Kawabe I., Ohta A. and Miura, N. Distribution coefficients of REE between Fe oxyhydroxide precipitates and NaCl solutions affected by REE-carbonate complexation // Geochemical Journal. – 1999a. – V. 33. – P. 181–197.

401. Kawabe I., Ohta A., Ishii S., Tokumura M. Miyauchi K. REE partitioning between Fe– Mn oxyhydroxide precipitates and weakly acid NaCl solutions: Convex tetrad effect and fractionation of Y and Sc from heavy lanthanides // Geochemical Journal. – 1999b. – V.33. – P. 167–179.

402. Kenison Falkner, K.; Edmond, J. M. Gold in seawater // Earth and Planetary Science Letters. – 1990. – V.98 – P. 208–221.

403. Kennett J.P., McBirney A.R., Thunell R.C. Episodes of Cenozoic volcanism in the circum-Pacific region // Journal of Volcanology and Geothermal Research. – 1977. – V. 2. – P. 145-163.

404. Keys R.R., Scott R.B. Precious metals in ocean-ridge basalts: implications for basalts as a source rock for gold mineralization // Economic Geology. – 1976. – V.71 (4). – P. 705-720.

405. Khanchuk A.I. Mikhailik P.E., Mikhailik E.V. Distribution Ti in Mineral Fractions of Ferromanganese Deposits from the N-W Pacific // IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci. – 2019. – V.272, 022224.

406. Kieber R. J., Parler N. E., Skrabal S. A., Willey J. D. Speciation and Photochemistry of Mercury in Rainwater // Journal of Atmospheric Chemistry. – 2008. – V. 60. – P. 153–168.

407. Kita M., Kojima H., Hasegawa S., Chiyonobu T. Sato Mercury content as a new indicator of ocean stratification and primary productivity in Quaternary sediments off Bahama Bank in the Caribbean Sea // Quaternary Research. – 2013. – V. 80. – P. 606–613.

408. Klemm V., Levasseur S., Frank M., Hein J. R., Halliday A. N. Osmium isotope stratigraphy of a marine ferromanganese crust // Earth and Planetary Science Letters. – 2005. – V. 238. – P. 42-48.

409. Koeppenkastrop D., De Carlo E. H Sorption of rare earth elements from seawater onto pure mineral phases: An experimental approach // Chemical Geology. – 1992. – V. 95. – P. 251–263.

410. Konstantinova N., Hein J.R., Gartman A., Mizell K., Barrulas P., Cherkashov G., Mikhailik P., Khanchuk A. Mineral phase-element associations based on sequential leaching of ferromanganese crusts, Amerasia Basin Arctic Ocean // Minerals. – 2018. – V. 8, 460.

411. Koppers A.A.P., Staudigel H., Pringle M.S. Wijbrans J.R. Shortlived and discontinuous intraplate volcanism in the South Pacific: Hot spots or extensional volcanism? // Geochemistry, Geophysics, Geosystems. – 2003. – Vol. 4. – P. 1-49.

412. Koschinsky A., Halbach P. Sequential leaching of marine ferromanganese precipitates: genetic implications // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1995 – V. 59. – P. 5113–5132.
413. Koschinsky A., Halbach P., Hein J. R. Mangini Ferromanganese crusts as indicators for

paleoceanographic events in the NE Atlantic // Geol Rundsch. - 1996. - V. 85. - P. 567-576.

414. Koschinsky A., Stascheit A., Bau M., Halbach P. Effect phosphatization on the geochemical and mineralogical composition of marine ferromanganese crusts // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1997. – V 61. N 19. – P. 4079-4094.

415. Koschinsky A., Hein J. R. Acquisition of elements from seawater by ferromanganese crusts: Solid phase associations and seawater speciation // Marine Geology. – 2003. – V. 198. – P. 331–351.

416. Koski R.A., Hein J.R., Bouse H.M., Sliney R.E. Composition and origin of ferromanganese crusts from Tonga Platform, Southwest Pacific // In: D. Scholl (ed.), Geology and Offshore Resources of Pacific Island arcs - Tonga Region. – 1985. – V. 2. – P. 179-186.

417. Krabbenhoft D. P., Sunderland E. M. Global Change and Mercury // Science. – 2013. –
V. 341. – P 1457-1458.

418. Kuhn T., Bau M., Blum N., Halbach P. Origin of negative Ce anomalies in mixed hydrothermal-hydrogenetic Fe-Mn crusts from the Central Indian Ridge // Earth and Planetary Science Letters. – 1998. – V 163. – P. 207-220.

419. Kuhn T., Bostick B.C., Koschinsky A., Halbach P., Fendorf S. Enrichment of Mo in hydrothermal Mn precipitates: possible Mo sources, formation process and phase associations // Chemical Geology. – 2003. – V.199. – P. 29-43.

420. Kyte F.T., Leinen M., Heath G.R., Znou L. Cenozoic sedimentation history of the central North Pacific: Inferences from the elemental geochemistry of core LI44-GPC3 // Geochimica et Cosmachimica Acta. – 1993. – V. 57. – P. 1719-1740.

421. Lalou C. Genesis of ferromanganese deposits: Hydrotermal origin — Hydrotermal processis et seafloor spreading centers. Y. Y. L., Plenium press. – 1983. – P. 503–534.

422. Landing W.M., Bruland K.W. Manganese in North Pacific // Earth and Planetary Science Letters. – 1980. – V. 49. – P. 45–56.

423. Larsen E. I., Sly L. I., McEwan A. G. Manganese(II) adsorption and oxidation by whole cells and a membrane fraction of Pedomicrobium sp. ACM 3067 // Arch Microbiology. – 1999. – V. 171. – P. 257–264.

424. Laurier F.J.G., Mason R.P, Gill G.A., Whalin L. Mercury distributions in the North Pacific Ocean - 20 years of observations // Marine Chemistry. – 2004. – V. 90. – P. 3-19.

425. Lee D.C., Halliday A.N., Hein J.R., Burton K.W., Christensen J.N., Gunther D. Hafnium isotope stratigraphy of ferromanganese crusts // Science. – 1999. – V. 285. – P. 1052–1054.

426. Leopold K., Foulkes M., Worsfold P. Methods for the determination and speciation of mercury in natural waters - A review // Analytica Chimica Acta. – 2010. – V. 663. – P. 127–138.

427. Lepland A., Stevens R.L. Manganese authigenesis in the Landsort Deep, Baltic Sea // Marine Geology. – 1998. – V. 151. – P. 1–25.

428. LeSuave R., Pichocki C., Pautot G. et al. Geological and mineralogical study of Corich ferromanganese crusts from a submerged atoll in the Tuamotu archipelago (French Polynesia) // Marine Geology. – 1989. – V. 87. – P. 227–247.

429. Li Y.H. Distribution patterns of the elements in the ocean: A synthesis // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1991. – V55. – P. 3223-3240.

430. Li F., Webb G.E., Algeo T.J., Kershaw S., Lu C., Oehlert A.M., Gong Q., Pourmand A., Tan X. Modern carbonate ooids preserve ambient aqueous REE signatures // Chemical Geology. – 2019. – V.509. – P. 163–177.

431. Liao L, Xu X.W., Jiang X.W., Wang C.S., Zhang D.S., Ni J.Y., Wu M. Microbial diversity in deep-sea sediment from the cobalt-rich crust deposit region in the Pacific Ocean // FEMS Microbiology Ecology. -2011. - V.78 - P.565-585.

432. Ling H.F., Burton K.W., O'Nions R.K., Kamber B.S., von Blanckenburg F., Gibb A.J., Hein J.R. Evolution of Nd and Pb isotopes in Central Pacific seawater from ferromanganese crusts // Earth and Planetary Science Letters. – 1997. – V. 146. – P. 1-12.

433. Ling H.F., Jiang S.Y., Frank M., Zhou H.Y., Zhou F., Lu Z.L., Chen X.M., Jiang Y.H., Ge C.D. Differing controls over the Cenozoic Pb and Nd isotope evolution of deepwater in the central north Pacific ocean // Earth and Planetary Science Letters. – 2005. – V. 232. – P. 345–361.

434. Liu W., Migdisov A., Williams-JonesA. The stability of aqueous nickel (II) chloride complexes in hydrothermal solutions. results of UV–visible spectroscopic experiments // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2012. – V. 94. – P. 276–290.

435. Liu Y.H., Wan B., Xue D.S. Sample digestion and combined preconcentration methods for the determination of ultra-low gold levels in rocks // Molecules. – 2019. – V. 24, 9.

436. Liu X., Wang Y., Xiao L., Ma L., Han P., Ye S. Eco-friendly and rapid extraction of gold by in-situ catalytic oxidation with N-bromosuccinimide // Heliyon. – 2022. – V. 8, №6, e09706.

437. Iizasa K., Fiske R. S., Ishizuka O., Yuasa M., Hashimoto J., Ishibashi J., Naka J., Horii Y., Fujiwara Y., Ima A., Koyama S. A. Kuroko-Type Polymetallic Sulfide Deposit in a Submarine Silicic Caldera // Science. – 1999. – V. 283. – P. 975-977.

438. Macdonald K. C. Mid-Ocean Ridge Tectonics, Volcanism, and Geomorphology / K. C. Macdonald. // Encyclopedia of Ocean Sciences. – 2001. – Vol. 3. – P. 1798-1813.

439. Manheim F.T. Marine cobalt resources // Science. - 1986. - V. 232. - P. 600-608.

440. Manheim F.T., Lane-Bostwick C.M. Cobalt in ferromanganese crusts as a monitor of hydrothermal discharge on the pacific sea-floor // Nature. – 1988. – V. 335. – P. 59–62.

441. Manheim F.T., Lane-Bostwick C.M. Chemical composition of ferromanganese crusts In the World Ocean: a review and comprehensive data base // In Aoki H. (ed.). Co-rich manganese crust. Tokai Press. – 1990. – P. 120-121.

442. Marchig V., Halbach, P. Internal structures of manganese nodules related to conditions of sedimentation // Tschermaks. Mineral. Petrogr. Mitt. – 1982. – V. 30. – P. 81–110.

443. Marine gold placers along the Gulf of Alaska margin. By: Reimnitz E. and Plafker G. USGS Bulletin. – 1976. – 1415.

444. Marino E., Gonzalez F.J., Somoza L., Lunar R., Ortega L., Vazquez J.T., Reyes J., Bellido E. Strategic and rare elements in Cretaceous-Cenozoic cobalt-rich ferromanganese crusts from seamounts in the Canary Island Seamount province (northeastern tropical Atlantic) // Ore Geology Reviews. – 2017. – V.87. – P. 41–61.

445. Marino E, González FJ, Kuhn T, Madureira P, Wegorzewski AV, Mirao J, Medialdea T, Oeser M, Miguel C, Reyes J, Somoza L, Lunar R. Hydrogenetic, Diagenetic and Hydrothermal Processes Forming Ferromanganese Crusts in the Canary Island Seamounts and Their Influence in the Metal Recovery Rate with Hydrometallurgical Methods. Minerals. – 2019. – V.9, No. 7. 439.

446. Maruyama T., Terashima Y., Takeda S., Okazaki F., Goto M. Selective adsorption and recovery of precious metal ions using protein-rich biomass as efficient adsorbents // Process Biochemistry. – 2014. – V. 49. – P. 850–857.

447. Mason R. P. The distribution and biogeochemical cycling of mercury in the equatorial Pacific Ocean // Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers. – 1993. – V. 40, №9. – P. 1897-1924.

448. Mason R. P. Fitzgerald W. F., More F. M. M. The biogeochemical cycling of elemental mercury: Anthropogenic influences // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1994. – V. 58, № 15. – P. 3191-3198.

449. Matsumoto R. Diagenetic dolomite, calcite, rhodochrosite, magnesite, and lansfordite from Site 799, Japan Sea – implication for depositional, environments and the diagenesis of

organi-rich sediments // Proc. ODP, Scientific Results. – 1992. – V. 127/128. Pt. 1. – P. 75– 98.

450. McLeish D.F., Williams-Jones A.E., Vasyukova O.V., Clark J.R., Board W.S. Colloidal transport and flocculation are the cause of the hyperenrichment of gold in nature // PNAS. – 2021. – V. 118(20), e2100689118.

451. McLennan S.M. Rare earth elements in sedimentary rocks: influence of provenance and sedimentary processes // Geochemistry and mineralogy of the rare earth elements (Reviews in Mineralogy, v. 21) / Eds. B.R. Lipin, G.A. McKay. Washington, D.C. Mineralogical Society of America. – 1989. – P. 169-200.

452. McMurtry G.M. Deep-Sea Sediment: Authigenic Deposits / Encyclopedia of Ocean Sciences (Third Edition). Editor(s): J. K. Cochran, H. J. Bokuniewicz, P. L. Yager. Academic Press. – 2019. – P 121-132

453. Measures C.I., Grant B., Khadem M., Lee D.S., Edmond J.M. Distribution of Be, Al, Se, Bi in the surface waters of the western North Atlantic and Caribbean // Earth and Planetary Science Letters. -1984. - V.71. - P. 1-12.

454. Mikhailik P.E. Ferromanganese crusts of submarine Belyaevsky and Medvedev volcanoes from the Sea of Japan // Water-Rock Interaction. Bullen & Wang (eds). London: Taylor & Francis Group. – 2007. – P. 523–526.

455. Mikhailik P., Khanchuk A., Mikhailik E., Ivanova Yu., Blokhin M. The influence of hydrothermal activity during the origin of Co-rich manganese crusts of the N-W Pacific / WRI-16. E3S Web of Conferences 98. – 2019a. 08016.

456. Mikhailik P.E., Khanchuk A.I., Mikhailik E.V., Zarubina N.V., Blokhin M.G. Compositional Variations and Genesis of Sandy-Gravel Ferromanganese Deposits from the Yomei Guyot (Holes 431, 431A DSDP), Emperor Ridge // Minerals. – 2019b. – V.9, 709

457. Mikhailik P., Mikhailik E., Ivanov V. Gold in Ferromanganese Deposits from the NW Pacific // Minerals. – 2021. – V.11, 979.

458. Mills R.A., Elderfield H., Thomson J. A dual origin for the hydrothermal component in metalliferous core from the Mid-Atlantic Ridge // Journal of Geophysics Research B. 1993. V.98. P. 9671-9681

459. Mills R.A., Elderfield H. Rare earth element geochemistry of hydrothermal deposits from the active TAG Mound, 26^{0} N Mid-Atlantic Ridge // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1995. – V. 59. N. 17. – P. 3511-3524.

460. Mills R.A., Wells D.V., Roberts S. Genesis of ferromanganese crusts from the TAG hydrothermal field // Chemical Geology. – 2001. – V. 176. – P. 283-293.

461. Mizell K., Hein J.R., Lam P.J., Koppers A.A.P., Staudigel H. Geographic and oceanographic influences on ferromanganese crust composition along a Pacific Ocean meridional transect, 14N to 14S // Geochemistry, Geophysics, Geosystems. – 2019, V21, e2019GC008716

462. Mizell K., Hein J. R. Ocean Floor Manganese Deposits / Encyclopedia of Geology (Second Edition). Editor(s): D. Alderton, S. A. Elias. Academic Press. – 2021. – P. 993-1001
463. Moffett J. W. Microbially mediated cerium oxidation in seawater // Nature. – 1990. – V. 345. – P. 421–423.

464. Moffett J.W. The relationship between cerium and manganese oxidation in the marine environment // Limnology and Oceanography. – 1994. – V.39, N6. – P. 1309-1318.

465. Moorby S.A., Cronan D.S., Glasby G.P. Geochemistry of hydrothermal Mn-oxide deposits from the S.W. Pacific island arc // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1984. – V. 48. – P. 433-441.

466. Moore W.S., Vogt P.R. Hydrothermal manganese crusts from two sites near the Galapagos spreading axis // Earth and Planetary Science Letters. – 1976. – V. 29. – P. 349–356.

467. Morgenstein M. Manganese accretion at the sediment-water interface at 400 to 2400 meters depth, Hawaiian Archipelago // In D. Horn (ed.), Ferromanganese Deposits on the Ocean Floor. Washington, D.G. – 1972. – P. 131-138.

468. Nguimatsia D.F.W., Bolarinwa A.T., Yongue R.F., et. al. Diversity of Gold Deposits, Geodynamics and Conditions of Formation: A Perspective View // Open Journal of Geology.
− 2017. – V.7. – P. 1690-1709.

469. Nielsen S. G., Mar-Gerrison S., Gannoun A., LaRowe D., Klemm V., Halliday A. N., Burton K. W., Hein J. R. Thallium isotope evidence for a permanent increase in marine organic carbon export in the early Eocene // Earth and Planetary Science Letters. – 2009. – V. 278. – P. 297–307.

470. Noguchi A., Yamamoto Y., Nishi K., Usui A., Oda H. Paleomagnetic study of ferromanganese crusts recovered from the northwest Pacific — testing the applicability of the magnetostratigraphic method to estimate growth rate // Ore Geology Reviews. – 2017. – V. 87. – P. 16–24.

471. Nozaki Y., Alibo D.S., Amakawa H. et al. Dissolved rare earth elements and hydrography in the Sulu Sea // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1999. – V.63, No 15. – P 2171-2181.

472. Oda H., Usui A., Miyagi I., Joshima M., Weiss B.P., Shantz C., Fong L.E., McBride K.K., Harder R., Baudenbacher F.J. Ultrafine-scale magnetostratigraphy of marine ferromanganese crust // Geology. – 2011. – V.39. – P. 227–230.

473. Oda H., Kawai J., Miyamoto M., Miyagi I., Sato M., Noguchi A., Yamamoto Y., Fujihira J.I., Natsuhara N., Aramaki Y., Masuda T., Xuan C. Scanning SQUID microscope system for geological samples: system integration and initial evaluation // Earth Planets Space. – 2016. – V.68. – 19p

474. Oxburgh R. Residence time of osmium in the oceans // Geochemistry, Geophysics, Geosystems. – 2001. – V.2, 2000GC000104.

475. Pelleter E., Fouquet Y., Etoubleau J., Cheron S., Labanieh S., Josso P., Bollinger C., Langlade J. Ni-Cu-Co-rich hydrothermal manganese mineralization in theWallis and Futuna back-arc environment (SW Pacific) // Ore Geology Reviews. – 2017. – V. 87. – P. 126-146.

476. Petersen S., Herzig P.M., Hannington M.D., Jonasson I.R., Arribas A. Submarine Gold Mineralization Near Lihir Island, New Ireland Fore-Arc, Papua New Guinea // Economic Geology. – 2002. – V. 97 (8). – P. 1795–1813.

477. Petersen S., Krätschell A., Augustin N., Jamieson J., Hein J.R., Hannington M.D. News from the seabed – Geological characteristics and resource potential of deep-sea mineral resources // Marine Policy. -2016. - V. 70. - P. 175-187.

478. Petrella L., Thébaud N., Fougerouse D., Evans K., Quadir Z., Laflamme C. Colloidal gold transport: a key to high-grade gold mineralization? // Mineralium Deposita. – 2020. – V.
55. – P. 1247-1254.

479. Peucker-Ehrenbrink B, Ravizza G. The marine osmium isotope record // Terra Nova. – 2000. – V. 12. – P. 205-219.

480. Piepgras D.J., Jacobsen S.B., Thr\e behavior of rs\are earth elements in seawater: Precise detarmination of variations in the North Pacific water column // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1992. – V. 56. – P. 1851-1862.

481. Piotrowski A. M., Goldstein S. L., Hemming S. R., Fairbanks R. G. Temporal Relationships of Carbon Cycling and Ocean Circulation at Glacial Boundaries // Science. – 2005. – V. 307. – P. 1933-1938.

482. Piper D.Z., Williamson M.E. Composition of Pacific Ocean ferromanganese nodules // Marine Geology. – 1978. – V. 23. – P. 283–303.

483. Prakash L.S., Ray D., Paropkari A.L., Mudholkar A.V., Satyanarayanan M., Sreenivas B., Chandrasekharam D., Kota D, Kamesh Raju K.A., Kaisary S., Balaram V., Gurav T. Distribution of REEs and yttrium among major geochemical phases of marine Fe–Mn-oxides:

Comparative study between hydrogenous and hydrothermal deposits // Chemical Geology. – 2012. – V. 312-313. – P. 127–137.

484. Prakash S. L., Ray D., Nagender Nath B., Satyanarayanan M., Kamesh Raju K.A., Kurian J. P., Dileep Kumar M., Srinivas Rao A. // Anomalous phase association of REE in ferromanganese crusts from Indian mid-oceanic ridges: Evidence for large scale dispersion of hydrothermal iron // Chemical Geology. – 2020. – V.549, 119679.

485. Puddephatt R.J. The Chemistry of Gold; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands. – 1978. – P. 274.

486. Pulyaeva I.A., Hein J.R. Paleoceanographic conditions during the formation of Fe–Mn crusts from the Pacific Ocean: Biostratigraphic and compositional evidence. In: Abstracts and Proceedings, 39th Underwater Mining Institute, Gelendzhik. – 2010. Russia, 4–10 October – 2010a. – P. 1–12.

487. Pulyaeva I.A., Hein J.R. Chronostratigraphy of Fe–Mn crusts from the Pacific Ocean. In: Joint International Conference on Minerals of the Ocean-5 and Deep-Sea Minerals and Mining-3. 2010. St. Petersburg, Russia. 28 June to 1 July. – 2010b. – P. 38–40.

488. Puteanus D., Halbach P. Correlation of Co concentration and growth-rate — a method for age-determination of ferromanganese crusts // Chemical Geology. – 1988. – V69. – P. 73-85.

489. Quinn K. A., Byrne R. H., Schijf J. Comparative scavenging of yttrium and the rare earth elements in seawater: Competitive influences of solution and surface chemistry // Aquatic Geochemistry. – 2004. – V.10. – P. 59–80.

490. Quinn K. A., Byrne R. H., Schijf, J. Sorption of yttrium and rare earth elements by amorphous ferric hydroxide: Influence of solution complexation with carbonate // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2006a. – V.70. – P. 4151–4165.

491. Quinn K. A., Byrne R. H., Schijf, J. Sorption of yttrium and rare earth elements by amorphous ferric hydroxide: Influence of pH and ionic strength // Marine Chemistry. – 2006b. – V.99. – P. 128–150.

492. Quinn K. A., Byrne R. H., Schijf J. Sorption of yttrium and rare earth elements by amorphous ferric hydroxide: Influence of temperature // Environmental Science & Technology. – 2007. – V. 41. – P. 541–546

493. Rea D.K., Basov LA., Scholl D.W., Allan J.F. (Eds). Proceedings ODP, Sci. Results:. College Station, TX (Ocean Drilling Program). – 1995. – V. 145 – 690 p.

494. Reimnitz E. Marine gold placers along the Gulf of Alaska margin // Geological survey bulletin 1415. – 1976. – P. 1-16.

495. Reith F., Rogers S.L., McPhail D.C., Webb D. Biomineralization of Gold: Biofilms on Bacterioform Gold // Science. – 2006. – V. 313. – P. 233–236.

496. Ren X., Glasby G. P., Liu X., Shi J., Yin J. Fine-scale compositional variations in a Corich Mn crust from the Marcus-Wake Seamount cluster in the western Pacific based on electron microprobe analysis (EMPA) // Marine Geophysics Research. – 2007. – V. 28. – P. 165-182.

497. Ren Y., Sun X., Guan Y., Xiao Z., Liu Y., Liao J., Guo Z. Distribution of Rare Earth Elements plus Yttrium among Major Mineral Phases of Marine Fe–Mn Crusts from the South China Sea and Western Pacific Ocean: A Comparative Study // Minerals. – 2019. – V.9(1), 8.

498. Reynolds B.C., Frank M., O'Nions R.K. Nd- and Pb-isotope time series from Atlantic ferromanganese crusts: implications for changes in provenance and paleocirculation over the last 8 Myr // Earth and Planetary Science Letters. – 1999. – V.173. – P. 381–396.

499. Roberts N. L., Piotrowski A. M., McManus J. F., Keigwin L. D. Synchronous Deglacial Overturning and Water Mass Source Changes // Science. – 2010. – V. 327. – P. 75-78.

500. Rogers T.D.S., Hodkinson R.A., Cronan D.S. Hydrothermal manganese deposits from the Tonga-Kermadec Ridge and Lau Basin region, southwest Pacific // Marine Georesources & Geotechnology. – 2001. – V.19. – P. 245–268.

501. Rona P.A. McGregor B.A., Betzer P.R., Bolger G.W., Krause D.C. Anomalous water temperatures over the Mid-Atlantic Ridge Crest at 26° N latitude // Deep-Sea Research. – 1975. – V. 22. – P. 611-618.

502. Rubinstone J.L. Geology and geochemistry of early Tertiary submarine volcanic rocks of the Aleutian Islands and their bearing on the development of the Aleutian Islands Arc // Ph.D. thesis. Cornell Univ. Ithaca. -1985. -350 p.

503. Sacmaci S., Kartal S., Kalkan G. Determination of gold in various environment samples by flame atomic absorption spectrometry using dispersive liquid–liquid microextraction sampling // Croatica Chemica Acta. – 2015. – V. 88, No. 2. – P. 113–119.

504. Sadiq M. Arsenic chemistry in marine environments: A comparison between theoretical and field observations // Marine Chemistry. – 1990. – V. 31. – P. 285-297.

505. Sager W.W., Winter E.L., Firth J.V. et al. Proceeding of the Ocean Drilling Program. Initial reports. 1993. TX. – 1993. – V. 143. – 724 p.

506. Sander S., Koschinsky A. Metal flux from hydrothermal vents increased by organic complexation // Nature Geoscience. -2011. - V.4. - P. 145-150.

507. Scholl D.W., Vallier T.L., Stevenson A.J. Terrane accretion, production, and continental growth: A percpective based on the origin and tectonic fate of the Aleutian-Bering Sea region // Geology. -1986. - V.14, No. - P.43-47.

508. Sclater F. R., Boyle E., Edmond J. M. On the marine geochemistry of nickel // Earth and Planetary Science Letters. – 1976. – V.31. – P. 119–128

509. Scott M.R., Scott R.B., Rona P.A., Butler L.W., Nalwalk A.J. Rapidly accumulating manganese deposit from the Median Valley of the Mid-Atlantic Ridge // Geophysics Research Letters. – 1974. – V.1. – P. 355–358.

510. Selin N.E. Global Biogeochemical Cyclin of Mercury: A Review // Annual Review of Environmental Resources. – 2009. – V. 34. – P. 43-63.

511. Seo H., Kim G. Rare earth elements in the East Sea (Japan Sea): Distributions, behaviors, and applications // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2020. – V. 286. – P. 19–28

512. Shiller, A.M., Chan, E.W., Joung, D.J., Redmond, M.C., Kessler, J.D.,. Light rare earth element depletion during Deepwater Horizon blowout methanotrophy // Scientific Reports. – 2017. – V.7, 10389.

513. Shock E.L., Helgeson H.C., Sverjensky, D.A. Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures: standard partial molar properties of inorganic neutral species // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1989. – V.53. – P. 2157–2183.

514. Shor G.G., Fornary D.J. Seismic refraction measurements u\in the Kamchatka Basin Western Bering Sea // Journal of Geophysics Research. – 1976. – V. 81. – P. 5260-5266.

515. Shuster J., Reith F. Reflecting on Gold Geomicrobiology Research: Thoughts and Considerations for Future Endeavors // Minerals. – 2018. – V8, 401.

516. Siddall M., Khatiwala S., van de Flierdt T., Jones K., Goldstein S. L., Hemming S., Anderson R. F. Towards explaining the Nd paradox using reversible scavenging in an ocean general circulation model // Earth and Planetary Science Letters. – 2008. – V. 274. – P. 448–461.

517. Singh N. A rugged, precise and accurate new gravimetry method for the determination of gold: an alternative to fire assay method // Springer Plus. -2012. - V.1, 14.

518. Sonke J. E., Heimbürger L.E. Mercury in flux // Nature Geoscience. – 2012. – V. 5. – P. 447-448.

519. Sorem R.E. Manganese nodules: nature and significance of internal structure // Economic Geology. – 1967. – V. 62. – P. 141-147.

520. Sorokin Yu. I., Sorokin P.Yu. Production in the Sea of Okhotsk // Journal of Plankton Research. – 1999. – V. 21. – P. 201-230.

521. Soylak M., Elci L., Dogan M. A sorbent extraction procedure for the preconcentration of gold, silver and palladium on an activated carbon column // Analytical Letters. – 2000. – V.
33. – P. 513–525.

522. Spiess F. N., Macdonald K., Atwater T., Ballard R. D., Carranza A., Cordoba D., Cox C., et al. East Pacific Rise: hot springs and geophysical experiments // Science. – 1980. – V. 28. – P. 1421-1433.

523. Stein R., Stax R. Late Cenozoic changes in flux rates and composition of organic carbon at Sites 798 and 799 (Sea of Japan) // Proc. ODP, Sci. Results. – 1992. V. 127/128. Pt. I. – P. 423–437.

524. Stein E. D., Cohen Y., Winer A. M. Environmental Distribution and Transformation of Mercury Compounds // Critical Reviews in Environmental Science and Technology. – 1996.
– V. 26. – P. 1-43.

525. Stewart R.J. Natland J.H., Glassley W.R. Petrologyof volcanic rocks recovered on DSDP Leg 19 from the North Pacific ocean and the Beribg Sea // Initial Reports of the DSDP. – 1973. – V. 19. – P. 615-627.

526. Sverjensky D.A. Europium redox equilibria in aqueous solution // Earth and Planetary Science Letters. – 1984. – V. 67. – P. 70–78.

527. Sun W., Langmuir C. H., Ribe N. M., Zhang L., Sun S., Li H., Li C., Fan W., Tackley P. J., Sanan P. Plume-ridge interaction induced migration of the Hawaiian-Emperor seamounts // Science Bulletin. – 2021. – V.66, №16. – P. 1691-1697.

528. Tarduno J.A., Duncan R.A., Scholl D.W. et al. Motion of the Hawaiian hotspot: A paleomagnetic test // Proc. ODP, Init. Reps. – 2002. – V. 197: Sites 1203–1206. – P. 1–125.

529. Templeton A., Knowles E., Eldridge D. et al. A seafloor microbial biome hosted within incipient ferromanganese crusts // Nature Geoscience. – 2009. – V.2. – P. 872–876.

530. Toth J.R. Deposition of submarine crusts rich in manganese and iron // Geological Society of America Bulletin. Part I. – 1980. – V. 91. – P. 44-54.

531. Trefry J.H., Butterfield D.B., Metz S., Massoth G.J., Trocine R.P., Felly R.A. Trace metals in hydrothermal solutions from Cleft segment on the southern Juan de Fuca Ridge // Journal of Geophysical Research. – 1994. – V.99. – P. 4925-4935.

532. Tseng C. M., Lamborg C. H., Hsu S. C. A unique seasonal pattern in dissolved elemental mercury in the South China Sea, a tropical and monsoon-dominated marginal sea // Geophysical Research Letters. -2013. - V.40. - P 167-172.

533. Tully B.J., Heidelberg J.F. Microbial communities associated with ferromanganese nodules and the surrounding sediments // Frontiers in microbiology. -2013. -V. 4, 161.

534. Turner D.R., Whitfield M., Dickson, A.G., The equilibrium speciation of dissolved components in freshwater and seawater at 25°C and 1 atm pressure // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1981. – V. 45. – P. 855-881.

535. Twining B. S., Baines S. B., Vogt S., Nelson D. M. Role of diatoms in nickel biogeochemistry in the ocean // Global biogeochemical cycles. – 2012. – V. 26 GB4001.

536. Usui A., Yuasa M., Yokota S., Nohara M., Nishimura A., Murakami F. Submarine hydrothermal manganese deposits from the Ogasawara (Bonin) Arc, off the Japan Islands // Marine Geology. – 1986. – V. 73. – P. 311–322.

537. Usui A., Bau., Yamazaki T. Manganese microchimneys buried in the Central Pacific pelagic sedements: evidence of ibtraplate water circulation? // Marine Geology. – 1997. – V.141. – P. 269-285.

538. Usui A., Glasby G.P Submarine hydrothermal manganese deposits in the Izu-Bonin-Mariana arc: An overview // The Island Arc. – 1998. – V. 7. – P. 422-431

539. Usui A., Graham I. J., Ditchburn R. G., Zondervan A., Shibasaki H., Hishida H. Growth history and formation environments of ferromanganese deposits on the Philippine Sea Plate, northwest Pacific Ocean // Island Arc. – 2007. – V. 16. – P. 420–430.

540. Usui, A., Hino, H., Suzushima, D. et al. Modern precipitation of hydrogenetic ferromanganese minerals during on-site 15-year exposure tests // Scientific Reports. – 2020. – V.10, 3558.

541. van de Flierdt T., Frank M, Halliday A. N., Hein J. R., Hattendorf B., Günther D., Kubik P. W. Lead isotopes in North Pacific deep water - implications for past changes in input sources and circulation patterns // Earth and Planetary Science Letters. – 2003. – V. 209. – P. 149-164.

542. van de Flierdt T., Frank M., Lee D.-C., Halliday A.N., et al., New constraints on the sources and behavior of neodymium and hafnium in seawater from Pacific ocean ferromanganese crusts // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2004. – V. 68. – P. 3827-3843.

543. van de Lgemaat S.H.A., Swart M.L.A., Vaes B., Kosters M. E., Boschman L. M., Burton-Johnson A.c, Bijl P. K., Spakman W., van Hinsbergen D. J. J. Subduction initiation in the Scotia Sea region and opening of the Drake Passage: When and why? // Earth-Science Reviews. – 2021. – V. 215, 103551

544. Verplanck P. L., Nordstrom D. K., Taylor H. E. Kimball B. A. Rare earth element partitioning between hydrous ferric oxides and acid mine water during iron oxidation // Applied Geochemistry. -2004. - V. 19. - P. 1339-1354.

545. Volokhin Y.G., Barinov N.N., Isphording W.C. Geochemical evidences of accelerated growth of ferromanganese nodules due to hydrothermal supply //8th Symp. "Water-Rock Interaction" in Vladivostok. Amsterdam: Balkema. – 1995. – P. 711-714.

546. Wade B.S., Pearson P.N., Berggren W.A., Palike H. Review and revision of Cenozoic tropical planktonic foraminiferal biostratigraphy and calibration to geomagnetic polarity and astronomical time scale // Earth-Science Reviews. – 2011. – No. 104. – P. 111-142.

547. Wang X., Müller W.E.G. Marine biominerals: Perspectives and challenges for polymetallic nodules and crusts // Trends in Biotechnology. – 2009. – V.27. – P. 375–383.

548. Wang X., Gan L, Müller W. E. G. Contribution of biomineralization during growth of polymetallic nodules and ferromanganese crusts from the Pacific Ocean // Frontiers of Materials Science in China. 2009a. – V.3(2). – P. 109–123.

549. Wang X, Schloßmacher U, Natalio F, et al. Evidence for biogenic processes during formation of ferromanganese crusts from the Pacific Ocean: Implications of biologically induced mineralization // Micron. -20096. -V.40. -P.526-535.

550. Wang Y., Baker L.A., Brindle I.D. Determination of gold and silver in geological samples by focused infrared digestion: Are-investigation of aqua regia digestion // Talanta. – 2016. – V. 148. – P. 419–426

551. Wang X., Bayon G., Kim J.H., Lee D.H., Kim D., Gueguen B., Rouget M.L., Barrat J.A., Toffin L., Feng D. Trace element systematics in cold seep carbonates and associated lipid compounds // Chemical Geology. – 2019. – V. 528, 119277.

552. Werner R., Hoernle K., Hauff F., Portnyagin M., Yogodzinsky, G., Ziegler, A. (Eds.) RV SONNE Fahrtbericht/Cruise Report SO249 BERING–Origin and Evolution of the Bering Sea: An Integrated Geochronological, Volcanological, Petrological and Geochemical Approach, Leg 1: Dutch Harbor (U.S.A.)-Petropavlovsk-Kamchatsky (Russia), 05.06.2016–15.07.2016, Leg 2: Petropavlovsk-Kamchatsky (Russia)-Tomakomai (Japan), 16.07.2016–14.08.2016. Geomar Report, N. Ser. 030; Geomar Helmholtz-Zentrum für Ozeanforschung: Kiel. Germany. – 2016. 451 p.

553. Wessel P., Kraenke L.W., Bercovici D. Pacific plate and undulation in geoid and bathymetry // Earth and Planetary Science Letters. – 1996. – V. 140. – P. 53–68.

554. White, W.M. Geochemistry; Wiley-Blackwell: Hoboken, NJ, USA, 2013; ISBN 978-0-470-65667-9.

555. Yang B., Zeng Z., Wang X. Characteristics of Sr, Nd and Pb isotopic compositions of hydrothermal Si-Fe-Mn-oxyhydroxides at the PACMANUS hydrothermal field, Eastern Manus Basin // Acta Oceanologica Sinica. – 2015. – V. 34. – P. 27–34.

556. Yaset R.R., Rivera-Borroto O.M., Vega J.M.G., Torre J.B., Valentín-Rodríguez I., Rivero L.P. Determination of gold in geological samples combining the fire assay and ultraviolet visible spectrophotometry techniques // Academia Journal of Scientific Research. – 2018. – V. 6, No1. – P. 27–33.

557. Yi L., Medina-Elizalde M., Kletetschka G., Yao H., Simon Q., Paterson G. A., et al. The potential of marine ferromanganese nodules from Eastern Pacific as recorders of Earth's magnetic field changes during the past 4.7 Myr: A geochronological study by magnetic scanning and authigenic ¹⁰Be/⁹Be dating // Journal of Geophysical Research: Solid Earth. – 2020. – V.125, e2019JB018639.

558. Yuasa M., Yokota S. Hydrothermal manganese and ferromanganese concretions from seafloor of the Ogasawara Arc-trench region, northwestern Pacific // United Nation Escape, CCOP Technical Bulletin. – 1982. – V. 15. – P. 51-64.

559. Zemskaya T., Konstantinova N., Shubenkova O., Pogodaeva T., Ivanov V. Bukin S., Khabuev A., Khlystov O., Vilkin G., Lomakina A. Microbial communities of ferromanganese sedimentary layers and nodules of Lake Baikal (Bolshoy UshkanyIsland) // Diversity. – 2022. – V. 14, 868.