

**ВЕЩЕСТВЕННЫЙ СОСТАВ И УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ  
ЖЕЛЕЗОМАРГАНЦЕВЫХ КОРОК ХРЕБТА ЗОННЕ  
(Курильская котловина, Охотское море)**

**Ю.М. Иванова<sup>1</sup>, П.Е. Михайлик<sup>1,2</sup>, Е.В. Михайлик<sup>1</sup>, Н.В. Зарубина<sup>1</sup>, М.Г. Блохин<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Дальневосточный геологический институт ДВО РАН,  
690022, Владивосток, просп. 100-летия Владивостока, 159, Россия

<sup>2</sup>Дальневосточный федеральный университет, 690950, Владивосток, ул. Суханова, 8, Россия

Проведено комплексное изучение железомарганцевых корок, поднятых на подводном вулкане хр. Зонне, который был открыт в 178-м рейсе НИС «Sonne» (2004 г.) по программе KOMEX на северном склоне Курильской котловины. На основании исследования текстурно-структурных характеристик, а также минерального и элементного состава корок было сделано предположение об их возможной гидрогенной природе. Впервые методом фазового анализа определены концентрации макро-, микро- и редкоземельных элементов, а также иттрия (REY) в четырех минеральных фазах железомарганцевых корок Охотского моря. Фракционирование REY в аутигенных марганцевой и железистой фазах подтверждает гидрогенный источник вещества и указывает на отсутствие влияния гидротермальной компоненты.

*Селективное выщелачивание, железомарганцевые корки, хр. Зонне, подводный вулкан, Охотское море.*

**CHEMICAL COMPOSITION AND GENESIS OF FERROMANGANESE CRUSTS  
FROM THE SONNE RIDGE (Kuril basin, Sea of Okhotsk)**

**Yu.M. Ivanova, P.E. Mikhailik, E.V. Mikhailik, N.V. Zarubina, and M.G. Blokhin**

The paper presents results of a comprehensive study of ferromanganese crusts from a submarine volcano on the Sonne Ridge, which was discovered during the 178th cruise of the RV Sonne (2004) investigating the northern slope of the Kuril basin in the framework of the KOMEX program. Results of study of the structures, textures, and mineral and elemental compositions of the crusts suggest their hydrogenous origin. The contents of major, trace, and rare-earth elements and Y (REY) in four mineral phases of ferromanganese crusts of the Sea of Okhotsk have been determined by phase analysis for the first time. The REY patterns of the manganese and ferrous in-situ phases confirms the hydrogenous origin and indicates no hydrothermal influence.

*Selective leaching, ferromanganese crusts, Sonne Ridge, submarine volcano, Sea of Okhotsk*

**ВВЕДЕНИЕ**

Железомарганцевые образования (ЖМО) широко распространены на дне Мирового океана, образуя гигантские месторождения конкреций и корок [Батурин, 1993; Андреев, 1994; Аникеева и др., 2002; Андреев и др., 2007].

В настоящее время данных о вещественном составе и генезисе железомарганцевых образований (ЖМО), распространенных в окраинных морях значительно меньше, чем для открытой части океана. Поэтому исследования этого сегмента представляются весьма актуальными и будут востребованы при построении общей теории океанского железомарганцевого рудогенеза, в том числе выявлении особенностей металлогенической зональности дна СЗ Пацифики.

Первые исследования ЖМО дальневосточных окраинных морей России показали, что подавляющее большинство их представлено гидротермальными разностями, а гидрогенных и диагенетических гораздо меньше [Штеренберг и др., 1986]. Однако данные по изучению ЖМО Охотского и Японского морей показывают, что наряду с гидротермальными железомарганцевыми корками часто встречаются гидрогенные и диагенетические ЖМО [Михайлик и др., 2016].

Формирование ЖМО в условиях приконтинентального литогенеза выделяется повышенной концентрацией аллотигенной компоненты, которая при валовом изучении затрудняет суждение об условиях формирования рудного вещества. Информация о генезисе морских рудных образований заключена в

**Рис. 1. Расположение полигона I на северном склоне Курильской котловины Охотского моря.**

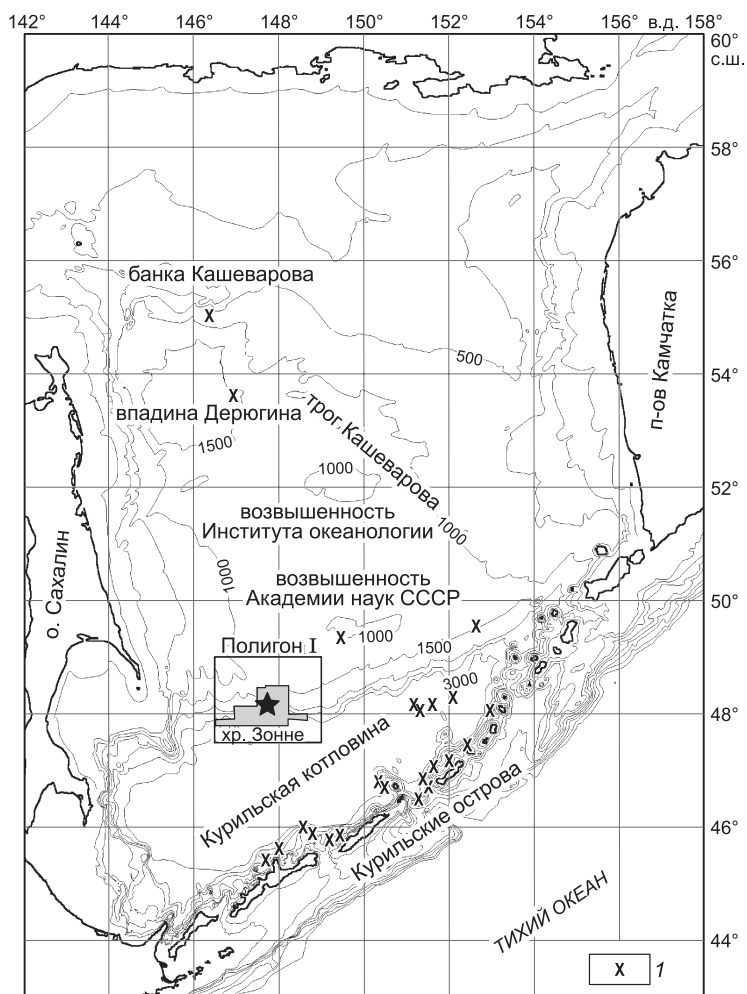
I — области распространения железомарганцевых образований [Астахова, Саттарова, 2005; Астахова, 2007].

их аутигенных минеральных фазах. Как известно, ЖМО состоят из четырех минеральных фаз, представленных взаимопрорастающими оксидами марганца ( $MnO_2$ ) и гидроксидом железа ( $Fe(OH)_3$ ), а также карбонатной и остаточной алюмосиликатной. Изучение минеральных фаз проводится с применением метода последовательного селективного выщелачивания. Данная методика хорошо зарекомендовала себя при изучении гидротермальных железомарганцевых корок подводного вулкана в Японском море. Результатом исследований стала детализация генезиса минеральных фаз, послужившая основанием отнести рудные корки к гидротермально-осадочному генотипу [Михайлик и др., 2017]. Следующим шагом наших комплексных исследований стал объект в Охотском море, где ЖМО известны со второй половины прошлого столетия. Они были подняты в 21-м, 27-м рейсах НИС «Пегас» в 1980 и 1984 гг., в 11, 15, 17 и 40-м рейсах НИС «Вулканолог» с 1981 по 1991 г., а также в 28-м рейсе НИС «Академик Лаврентьев» в 1998 г. и др. Большая часть образцов ЖМО была драгирована со склонов подводных вулканов Курильской островной дуги, меньшая — с подводных гор и поднятий центральной части моря (банка Кашеварова, трог Кашеварова, возвышенность Академии наук, возвышенность Института океанологии и др.) [Гавриленко, Храмов, 1986; Успенская и др., 1989; Гавриленко, 1997; Астахова, Саттарова, 2005; Glasby et al., 2006; Астахова, 2007; Аникеева и др., 2008; Михайлик и др., 2009; Батурин и др., 2012].

Наиболее полно ЖМО изучены с подводных вулканов Курильской островной дуги. В этой области дна широко распространены железомарганцевые корки, в меньшем количестве — вулканогенно-обломочные породы, сцементированные рудным веществом и редко встречающиеся бубликообразные конкреции [Успенская и др., 1989]. Результаты исследования морфологии, минерального и химического состава ЖМО показали их преимущественно гидротермальное, а для конкреций — диагенетическое происхождение [Успенская и др., 1989; Гавриленко, 1997; Аникеева и др., 2008].

В меньшем объеме исследованы ЖМО в центральной части Охотского моря, где драгированы тонкие железомарганцевые корки со склонов подводных вулканов на банке Кашеварова, возвышенности Академии наук и в виде пленок на баритовых холмах впадины Дерюгина, а также тонких корок на удалении от этих холмов [Астахова, 2007, 2009]. Анализ имевшихся данных позволил Н.В. Астаховой принять гидротермальную природу их формирования. В трог Кашеварова, на подводной горе тектонического происхождения были подняты мощные железомарганцевые корки [SO178-KOMEX..., 2004], детальный анализ которых показал гидрогенную природу [Михайлик и др., 2009].

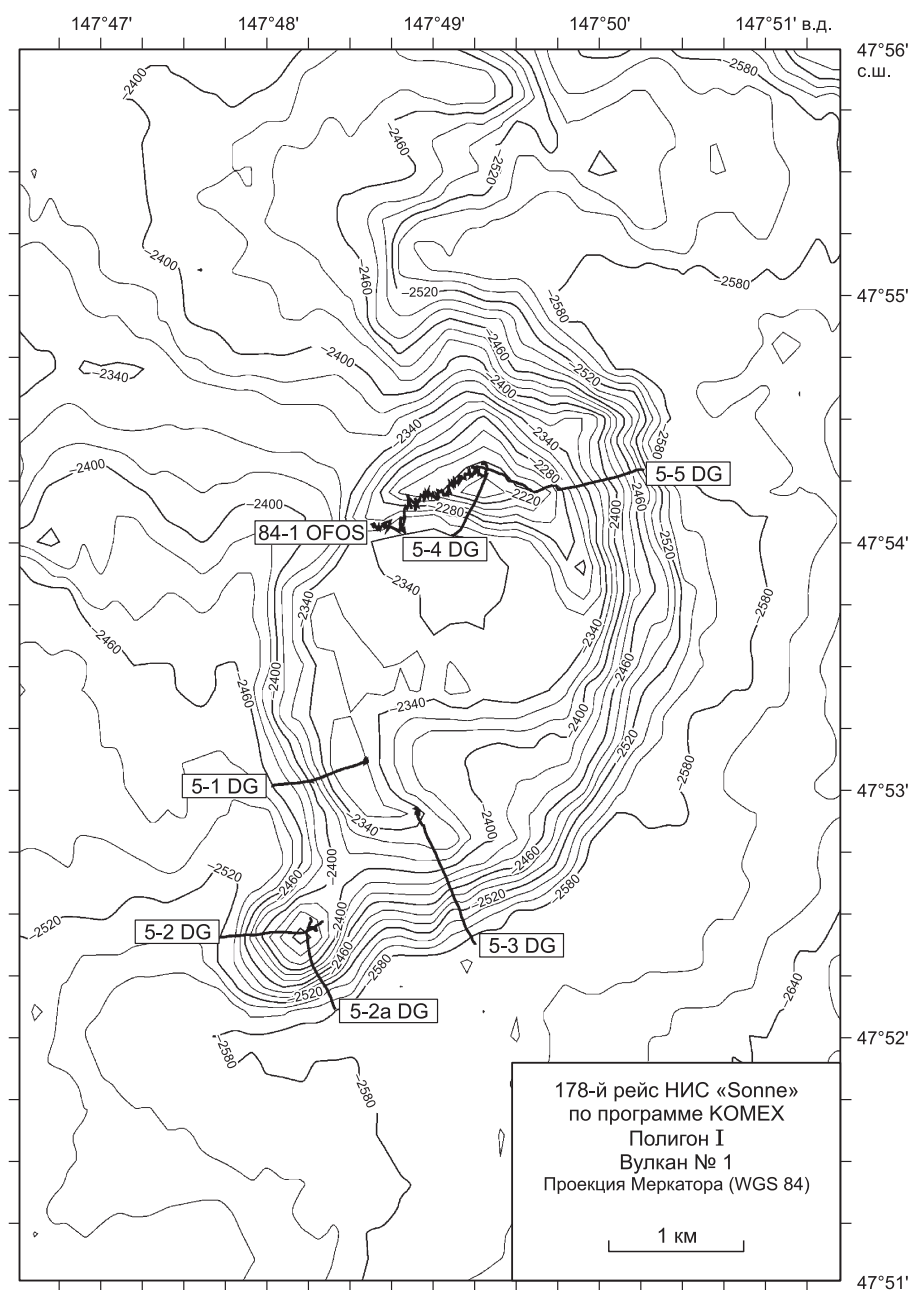
В 2004 г. в рамках российско-германского проекта KOMEX на НИС «Sonne» (178-й рейс) проведены совместные работы в Охотском море [SO178-KOMEX..., 2004], в результате которых в пределах Курильской котловины (рис. 1) выявлена ранее неизвестная цепь вулканических построек, названная «хребет Зонне». С одного из вулканов подняты железомарганцевые корки. Данная работа представляет результаты исследования вещественного состава как валовых проб, так и минеральных фаз железомарганцевых корок хр. Зонне с целью выявления их генезиса.



## ФАКТИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

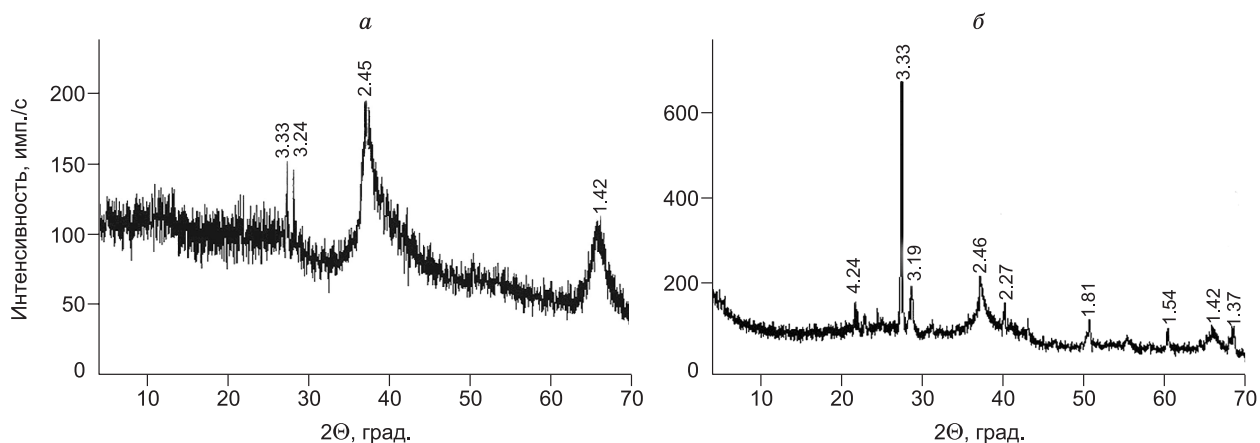
Материалом для исследования послужили образцы железомарганцевых корок толщиной до 4 см, драгированные на станции SO178-5-4 (интервал драгирования 47°54.02—47°54.32 с.ш., 147°49.11—147°49.29 в.д.; интервал глубин 2346—2201 м), выполненной на северном склоне Курильской котловины (см. рис. 1, полигон I). Для исследований были отобраны две пробы: SO178-5-4/1 — нижняя и SO178-5-4/2 — верхняя части Fe-Mn корки.

Вулкан № 1 (рис. 2) расположен на глубине ~ 2500 м и возвышается над поверхностью дна примерно на 250 м. Форма постройки овальная, размером ~ 4.5×2.5 км в основании и вытянутая с севера на юг. Небольшой конический холм на юго-западе, скорее всего, является сателлитом. Центральная часть вулкана подобна плато. Остроконечный конус с крутым южным склоном расположен в северной части структуры. Таким образом, вулканическая структура может быть представлена старым вулканическим конусом, который разрушился в результате взрывной эруптивной активности или тектонических процессов [SO178-KOMEX..., 2004].



**Рис. 2. Батиметрическая карта вулкана № 1.**

DG — станции драгирования, OFOS — трек телефотопрофилирования. Интервал между изолиниями 20 м.



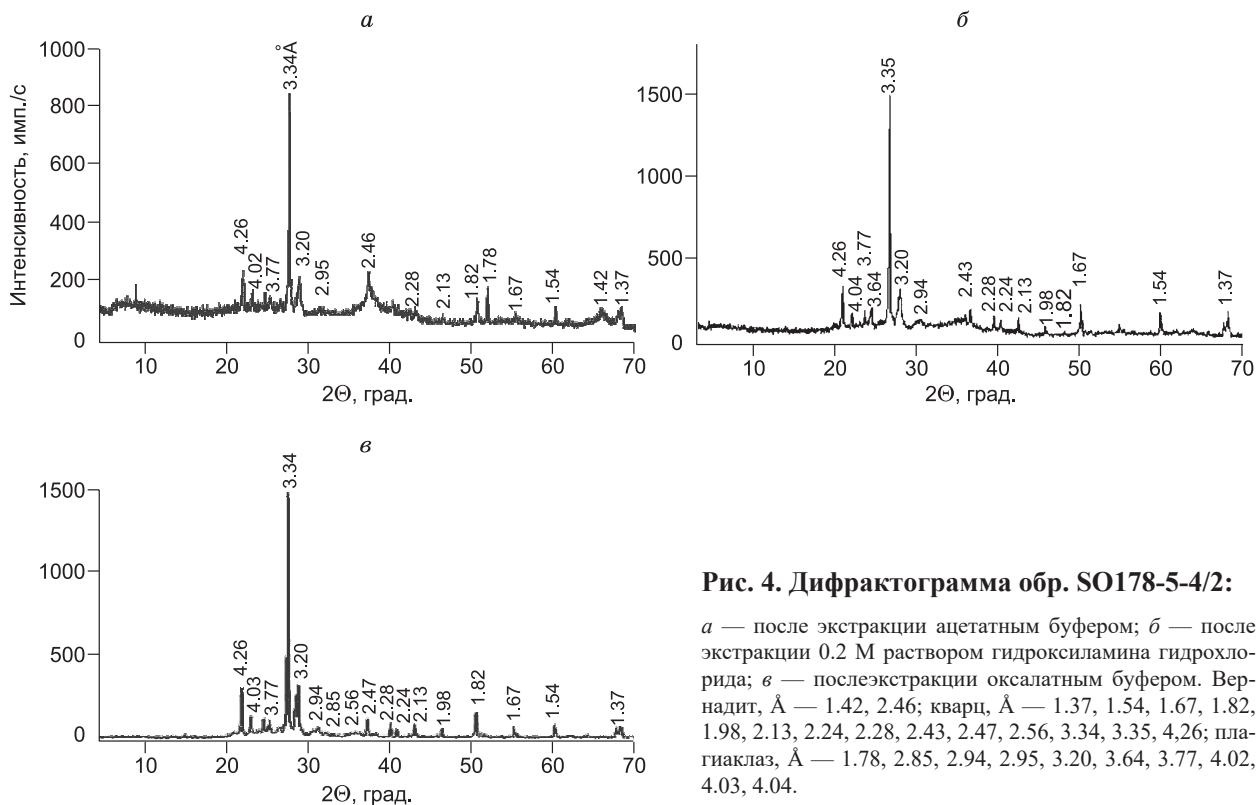
**Рис. 3. Дифрактограмма образца, исходный состав:**

*a* — SO178-5-4/1, *б* — SO178-5-4/2. Вернадит, Å — 1.42, 2.45, 2.46; кварц, Å — 1.37, 1.54, 1.81, 2.27, 3.33, 4.24; плагиоклаз, Å — 3.19, 3.24.

Минеральный состав изучен методом порошковой дифрактометрии на рентгеновском дифрактометре MiniFlex II (Rigaku Corporation, Япония). Рентгенофазовый анализ был проведен с использованием  $\text{CuK}_\alpha$  излучения. Напряжение на рентгеновской трубке — 30 кВ, ток трубки — 15 мА. Непрерывная скорость сканирования составляла  $1^\circ 2\theta/\text{мин}$ . Диапазон сканирования по углу  $2\theta$  от  $2.5$  до  $60^\circ$ . На приборе также установлен Ni селективно-поглощающий фильтр для подавления линий  $K_\beta$ . Оценка качественного фазового состава была проведена с использованием базы данных ICDD 2010.

Химический состав изучался рядом методов: с помощью ИСП-АЭС определялись концентрации Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, P; ИСП-МС — 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; определение содержания Si выполнено гравиметрическим методом.

Методом ИСП-АЭС измерения выполнены на спектрометре iCAP6500 Duo (Thermo Scientific, USA). Для градуировки прибора использовали многоэлементный сертифицированный раствор ICP Multi



**Рис. 4. Дифрактограмма обр. SO178-5-4/2:**

*a* — после экстракции ацетатным буфером; *б* — после экстракции 0.2 М раствором гидроксиламина гидрохлорида; *в* — после экстракции оксалатным буфером. Вернадит, Å — 1.42, 2.46; кварц, Å — 1.37, 1.54, 1.67, 1.82, 1.98, 2.13, 2.24, 2.28, 2.43, 2.47, 2.56, 3.34, 3.35, 4.26; плагиоклаз, Å — 1.78, 2.85, 2.94, 2.95, 3.20, 3.64, 3.77, 4.02, 4.03, 4.04.



Element Standart IV (Merck, Германия), ИСП-МС — на квадрупольном масс-спектрометре Agilent 7700х (Agilent Technologies, Япония). Оценка и контроль качества результатов анализа проб осуществлялись по стандартным образцам состава железомарганцевой конкреции: ООПЕ 601 (ГСО5373-90) и ООПЕ 602 (ГСО 5374-90).

Для разложения исследуемых образцов ЖМО на определение валовых содержаний элементов применяли способ открытого кислотного разложения смесью высокочистых концентрированных кислот  $\text{HF} : \text{HNO}_3 : \text{HClO}_4$ .

Изучение распределения химических элементов по минеральным фазам выполнялось по данным, полученным с использованием схемы селективного выщелачивания, подробно изложенной в [Михайлик и др., 2017].

После выполнения фазового анализа проводилось сопоставление результатов, полученных в валовой пробе, и суммы четырех фаз ЖМО. Расхождения не превышали 10 %, что свидетельствует о правильности применяемых аналитических подходов [Зарубина и др., 2014].

Корректность данной методики была подтверждена рентгеноструктурным анализом пробы после каждой обработки вещества реактивом. На рис. 3 приведены дифрактограммы исходных образцов SO178-5-4/1 и SO178-5-4/2. На примере последнего, после обработки первым реактивом (1N ацетатный буфер,  $\text{pH} = 5$ ) разрушение основных минералов не происходит (рис. 4, а). Деструкция марганцевых минералов наблюдается после второй обработки пробы 0.5M гидроксиламином солянокислым ( $\text{pH} = 2$ ) (см. рис. 4, б), и прослеживается наличие аморфной фазы, представленной гидроксидами железа. После обработки пробы 0.2M оксалатным буфером ( $\text{pH} = 3.5$ ), которым извлекается аутигенное железо и связанные с ним элементы, аморфная фаза исчезает (см. рис. 4, в), остаются только аллотигенные алюмосиликаты.

Все аналитические исследования в данной работе были выполнены в Центре коллективного пользования Дальневосточного геологического института ДВО РАН.

## РЕЗУЛЬТАТЫ

Железомарганцевые корки хр. Зонне представлены светло-коричневыми образцами. Субстрат корок — светло-серые вулканокластические породы с рыжевато-коричневым налетом и вкраплениями темноцветных минералов. Для исследования был выбран один образец без субстрата с волнистой бугорчатой поверхностью (рис. 5, а). Нижняя часть корок более темная (см. рис. 5, б), что свидетельствует о меньшем количестве аллотигенной примеси.

Текстура железомарганцевых корок тонкослоистая, участками линзовидная, обусловленная примесью глинистого вещества. Структура глобулярная, а ультраструктура — тонкосетчатая, волокнистая. В некоторых пробах наблюдается органогенная структура, обусловленная наличием створок диатомей. Отмечены обломки нерудных минералов разной степени окатанности. Такое внутреннее строение характерно для гидрогенных железомарганцевых корок подводных гор и поднятий Мирового океана [Аникеева и др., 2002].

Результаты минераграфических исследований показывают, что образцы железомарганцевых корок хр. Зонне сложены вернадитом (см. рис. 3, а, б). Причем образец, отобранный с поверхности, отличается от «подошвенного» большим количеством терригенного материала, представленного кварцем и плагиоклазом, что отчетливо видно на дифрактограммах.

Содержание порообразующих элементов (Mn, Fe и др.), основных рудных (Co, Ni, Zn, Cu), редкоземельных элементов с иттрием (REY) и других микроэлементов в валовых пробах, а также отноше-

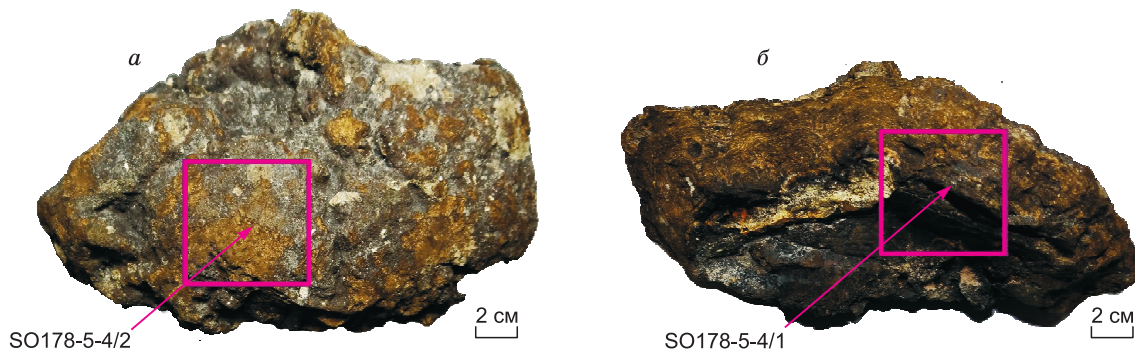


Рис. 5. Образцы железомарганцевых корок хр. Зонне с участками отбора проб:

а — вид сверху; б — вид сбоку.

Таблица 1.

**Химический состав железомарганцевых корок хр. Зонне  
в сравнении с железомарганцевыми корками Мирового океана**

| Элемент                   | Шифр образцов хр. Зонне |             | Гидротермальные корки<br>Японского моря |       | Мировой океан, корки подводных<br>гор и поднятий |      |
|---------------------------|-------------------------|-------------|---|-------|--|------|
|                           | SO178-5-4/1             | SO178-5-4/2 | I                                       | II    | III  | IV   |
| 1                         | 2                       | 3           | 4                                       | 5     | 6  | 7    |
| <b>Макроэлементы, %</b>   |                         |             |   |       |  |      |
| Si                        | 4.05                    | 11.9        | 1.76                                    | 2.99  | 4.11   | 3.08 |
| Ti                        | 0.63                    | 0.31        | 0.03                                    | 0.02  | 0.97   | 0.54 |
| Al                        | 0.99                    | 2.11        | 0.62                                    | 0.77  | 1.12   | 0.48 |
| Fe                        | 13.6                    | 16.1        | 2.84                                    | 2.10  | 15.1   | 0.60 |
| Mn                        | 29.6                    | 17.9        | 50.0                                    | 48.7  | 19.0   | 44.5 |
| Mg                        | 1.52                    | 0.98        | 1.40                                    | 0.99  | 1.16   | 1.88 |
| Ca                        | 2.24                    | 1.83        | 1.26                                    | 0.91  | 3.79   | 1.77 |
| Na                        | 2.68                    | 2.15        | 1.88                                    | 1.50  | 1.43   | 2.31 |
| K                         | 0.68                    | 0.94        | 1.03                                    | 0.85  | 0.90   | 0.83 |
| P                         | 0.37                    | 0.42        | 0.05                                    | 0.05  | 1.22   | 0.17 |
| Mn/Fe                     | 2.18                    | 1.11        | 45.2                                    | 143   | 1.26   | 74.1 |
| (Mn+Fe)/Ti                | 68.6                    | 110         | 3173                                    | 4466  | 35.1   | 83.4 |
| <b>Микроэлементы, г/т</b> |                         |             |   |       |  |      |
| Li                        | <ПО                     | 2.44        | 343                                     | 309   | 100  | 1500 |
| Be                        | 2.33                    | 3.39        | 0.33                                    | 0.35  | 4.73   | 0.4  |
| Sc                        | 7.21                    | 11.1        | 1.51                                    | 1.32  | 12.5   | 67   |
| V                         | 528                     | 527         | 609                                     | 171   | 700  | 202  |
| Cr                        | 25.8                    | 14.6        | 8.98                                    | 16.4  | 100  | 41   |
| Co                        | 1801                    | 684         | 361                                     | 367   | 5400   | 38   |
| Ni                        | 9120                    | 3272        | 871                                     | 289   | 4100   | 344  |
| Cu                        | 616                     | 416         | 120                                     | 60.1  | 1100   | 128  |
| Zn                        | 831                     | 566         | 230                                     | 189   | 600  | 306  |
| Ga                        | 8.84                    | 6.94        | —                                       | —     | 16.3   | —    |
| As                        | 209                     | 214         | 51.4                                    | 41.1  | 200  | 52   |
| Rb                        | 9.53                    | 18.1        | 14.4                                    | 12.2  | 24.6   | 80   |
| Sr                        | 1305                    | 1205        | 1900                                    | 1415  | 1300   | 595  |
| Zr                        | 364                     | 437         | 15.8                                    | 11.5  | —  | —    |
| Nb                        | 58.8                    | 22.7        | 1.17                                    | 1.12  | —  | —    |
| Mo                        | 579                     | 462         | 251                                     | 250   | 400  | 582  |
| Cd                        | 8.60                    | 7.19        | 3.25                                    | 2.12  | 3.87   | 7.8  |
| Cs                        | 0.49                    | 0.86        | 0.59                                    | 0.60  | 2.97   | 3    |
| Ba                        | 1334                    | 1285        | 13375                                   | 4411  | 1400   | 2419 |
| Hf                        | 7.19                    | 6.70        | 0.28                                    | 0.27  | —  | —    |
| Ta                        | 1.05                    | 1.04        | 0.07                                    | 0.17  | —  | —    |
| W                         | 87.7                    | 59.0        | 95.2                                    | 36.8  | —  | —    |
| Tl                        | 211                     | 84.2        | 4.20                                    | 3.33  | 99.1   | —    |
| Pb                        | 445                     | 618         | 13.5                                    | 6.42  | 1300   | 52   |
| Th                        | 44.4                    | 43.3        | 0.78                                    | 0.72  | 20.03  | 0.44 |
| U                         | 9.64                    | 9.22        | 11.2                                    | 10.1  | 11.1   | 1.98 |
| <b>REY, г/т</b>           |                         |             |   |       |  |      |
| Y                         | 137                     | 150         | 13.68                                   | 14.14 | 178  | 58   |
| La                        | 187                     | 205         | 11.1                                    | 9.21  | 295  | 30.1 |
| Ce                        | 817                     | 747         | 27.1                                    | 16.7  | 898  | 16.0 |
| Pr                        | 45.3                    | 53.8        | 2.36                                    | 1.75  | 62   | 7.28 |
| Nd                        | 187                     | 225         | 10.2                                    | 7.27  | 240  | 29.0 |
| Sm                        | 45.6                    | 54.5        | 2.10                                    | 1.40  | 52   | 6.88 |

| 1                        | 2    | 3    | 4     | 5    | 6    | 7    |
|--------------------------|------|------|-------|------|------|------|
| Eu                       | 10.7 | 12.3 | 0.55  | 0.36 | 13   | 1.72 |
| Gd                       | 47.6 | 54.8 | 2.42  | 1.71 | 66   | 7.69 |
| Tb                       | 7.33 | 8.53 | 0.39  | 0.29 | 9    | 1.25 |
| Dy                       | 41.6 | 45.5 | 2.40  | 1.94 | 59   | 7.55 |
| Ho                       | 8.17 | 9.25 | 0.49  | 0.44 | 13   | 1.55 |
| Er                       | 22.3 | 24.6 | 1.45  | 1.45 | 37   | 4.32 |
| Tm                       | 3.31 | 3.54 | 0.20  | 0.22 | 5    | 0.66 |
| Yb                       | 23.2 | 23.2 | 1.41  | 1.54 | 37   | 4.29 |
| Lu                       | 3.37 | 3.32 | 0.20  | 0.25 | 6    | 0.70 |
| $\Sigma$ REY             | 1587 | 1621 | 76.00 | 58.6 | 1770 | 213  |
| Y/Ho                     | 16.8 | 16.3 | 28.8  | 33.0 | 13.7 | 37.0 |
| (Ce/Pr) <sub>PAAS</sub>  | 2.00 | 1.54 | 1.27  | 1.06 | 1.61 | 0.24 |
| (Eu/Eu*) <sub>PAAS</sub> | 1.08 | 1.06 | 1.13  | 1.08 | 1.02 | 1.10 |

Примечание. I — возвышенность Беляевского, усредненные данные по [Михайлик, 2014a]; II — возвышенность Медведева, усредненные данные по [Михайлик, 2014a]; III — гидрогенные корки, данные по [Батурин, 1993; Аникеева и др., 2002; Мельников, 2005], IV — гидротермальные корки, данные по [Батурин, 1993; Usui et al., 1997]. <ПО — ниже предела обнаружения, прочерк — нет данных.

ния Mn/Fe, (Mn+Fe)/Ti, Y/Ho и, кроме того, величины иттриевой, цериевой и европиевой аномалий в железомарганцевых корках хр. Зонне даны в табл. 1. Здесь же приведены данные по составу гидротермальных корок Японского моря и ЖМО подводных поднятий Мирового океана.

Количество Mn изменяется от 17.9 до 29.6 %, Fe — от 13.6 до 16.1 %, в среднем составляет 23.75 и 14.85 % соответственно. Такие границы концентрации Mn и Fe характерны и для средних значений в гидрогенных железомарганцевых корках Тихого океана [Аникеева и др., 2002]. Изученные железомарганцевые образования хр. Зонне характеризуются относительно невысокими концентрациями Si (от 4.05 до 11.1). Величина марганцевого модуля изменяется от 1.11 до 2.18, что характерно для гидрогенных образований, а значения титанового модуля (68.6 и 110) указывают на влияние гидротермальной составляющей и не дают нам однозначного ответа о природе корок.

Количество Co в железомарганцевых корках хр. Зонне (1801 и 684 г/т) ниже, чем в гидрогенных корках Тихого океана — 2800—12000 г/т, а никеля выше (Ni — 3273 и 9120 г/т) при концентрации Ni — 2200—6300 г/т для океана [Батурин, 1993]. Следует отметить, что повышенные концентрации никеля в корках Охотского моря отмечались и ранее [Астахова, 2007]. Однако количество Ni значительно уступает содержанию его в богатых никелем конкреционных рудах зоны Кларион-Клиппертон (13900—19300 г/т) и в бедных — центрально-тихоокеанских (7600—12000 г/т) [Аникеева и др., 2002]. Концентрация меди (416 и 616 г/т) ниже, чем ее величины в железомарганцевых корках подводных гор и понтий, а также конкреционных полей, но выше, чем средние значения для гидротермальных образований (см. табл. 1).

Сумма REY для проб SO178-5-4/1 и SO178-5-4/2 составляет 1587 и 1621 г/т соответственно (см. табл. 1). Величины цериевой, европиевой аномалий — положительные со значениями, характерными для гидрогенного железомарганцевого рудогенеза [Дубинин, 2006].

Результаты изучения Fe-Mn корок методом фазового анализа представлены в таблицах 2, 3 и 4.

I фаза (легко выщелачиваемые катионы и карбонаты) содержит около 2/3 общего Ca (69.89 и 61.89 % для проб SO178-5-4/1 и SO178-5-4/2 соответственно). Количество Mn, Fe, Si и Al от их общего содержания в пробе составляют тысячные и сотые процента (см. табл. 2).

II фаза (элементы, ассоциирующиеся с марганцевыми минералами — оксиды Mn) содержит большую часть Mn (99.3 и 98.29 % для SO178-5-4/1 и SO178-5-4/2 соответственно), а также 26.3 % (SO178-5-4/1), 22.51 % (SO178-5-4/2) от общего Ca переходит во вторую вытяжку (см. табл. 2). Fe, Si и Al находятся в подчиненном количестве, сопоставимом со значениями для I фазы. Высокое содержание Ca в марганцевой фазе связано с вхождением этого элемента в кристаллическую решетку минералов, составляющих железомарганцевые корки Охотского моря [Чухров и др., 1989].

III фаза (элементы, ассоциирующиеся с оксигидроксидами Fe) характеризуется высвобождением Fe — 73.45 % (SO178-5-4/1), 76.27 % (SO178-5-4/2).

IV фаза (элементы, входящие в состав остаточного алюмосиликатного каркаса) содержит основное количество Si и Al: SO178-5-4/1 — 93 и 54.78 %; SO178-5-4/2 — 96.6 и 81.45 % (см. табл. 2). Кон-

Таблица 2. Распределение макроэлементов в четырех минеральных фазах железомарганцевых корок подводного хр. Зонне (г/т) и их процентное соотношение

| Элемент | SO178-5-4/1, г/т |         |          |         |                      |        | SO178-5-4/1, % |         |          |         |     |
|---------|------------------|---------|----------|---------|----------------------|--------|----------------|---------|----------|---------|-----|
|         | Фаза I           | Фаза II | Фаза III | Фаза IV | Σ фаз I, II, III, IV | Вал    | Фаза I         | Фаза II | Фаза III | Фаза IV | Σ   |
| Si      | 755              | 1420    | 619      | 37683   | 40477                | 40477  | 1.87           | 3.51    | 1.53     | 93.10   | 100 |
| Ti      | 0.35             | 39      | 4982     | 244     | 5265                 | 6300   | 0.01           | 0.74    | 94.62    | 4.64    | 100 |
| Al      | 15.6             | 568     | 3380     | 4801    | 8764                 | 9948   | 0.18           | 6.48    | 38.56    | 54.78   | 100 |
| Fe      | 8.28             | 32810   | 95496    | 1693    | 130007               | 135800 | 0.01           | 25.24   | 73.45    | 1.30    | 100 |
| Mn      | 141              | 282899  | 1816     | 36      | 284891               | 296333 | 0.05           | 99.30   | 0.64     | 0.01    | 100 |
| Mg      | 8249             | 3446    | 156      | 547     | 12397                | 15210  | 66.54          | 27.80   | 1.25     | 4.41    | 100 |
| Ca      | 13450            | 5061    | 25.4     | 708     | 19244                | 22350  | 69.89          | 26.30   | 0.13     | 3.68    | 100 |
| Na      | —                | 18258   | <1       | 1464    | 19722                | 26754  | —              | 92.58   | <ПО      | 7.42    | 100 |
| K       | 3429             | 2084    | 10.2     | 1423    | 6947                 | 6756   | 49.36          | 30.01   | 0.15     | 20.49   | 100 |
| P       | 13.9             | 132     | 3369     | 19      | 3533                 | 3725   | 0.39           | 3.74    | 95.35    | 0.52    | 100 |

| Элемент | SO178-5-4/2, г/т |         |          |         |                      |        | SO178-5-4/2, % |         |          |         |     |
|---------|------------------|---------|----------|---------|----------------------|--------|----------------|---------|----------|---------|-----|
|         | Фаза I           | Фаза II | Фаза III | Фаза IV | Σ фаз I, II, III, IV | Вал    | Фаза I         | Фаза II | Фаза III | Фаза IV | Σ   |
| Si      | 910              | 2060    | 661      | 115416  | 119047               | 119047 | 0.76           | 1.73    | 0.55     | 96.95   | 100 |
| Ti      | 0.11             | 10      | 2007     | 375     | 2393                 | 3100   | 0.00           | 0.42    | 83.90    | 15.68   | 100 |
| Al      | 7.95             | 560     | 2760     | 14613   | 17941                | 21100  | 0.04           | 3.12    | 15.38    | 81.45   | 100 |
| Fe      | 7.10             | 31760   | 113888   | 3674    | 149330               | 161200 | 0.00           | 21.27   | 76.27    | 2.46    | 100 |
| Mn      | 143              | 170793  | 2778     | 56      | 173771               | 178667 | 0.08           | 98.29   | 1.60     | 0.03    | 100 |
| Mg      | 4998             | 2040    | 263      | 1133    | 8434                 | 9775   | 59.26          | 24.19   | 3.12     | 13.43   | 100 |
| Ca      | 10126            | 3683    | 41.7     | 2509    | 16361                | 18250  | 61.89          | 22.51   | 0.26     | 15.34   | 100 |
| Na      | —                | 12648   | <1       | 5068    | 17716                | 21453  | —              | 71.39   | <ПО      | 28.61   | 100 |
| K       | 4023             | 760     | 15.9     | 3904    | 8702                 | 9439   | 46.23          | 8.73    | 0.18     | 44.86   | 100 |
| P       | 20.5             | 136     | 3612     | 35      | 3804                 | 4183   | 0.54           | 3.58    | 94.97    | 0.91    | 100 |

Примечание. Прочерк — нет данных в связи с невозможностью определения Na вследствие выщелачивания ацетатным буфером.

центрация остальных элементов невелика, хотя K и Ca показывают довольно высокие значения, что может быть связано с особенностью аллотигенной примеси.

Количественные значения и процентное содержание REY по минеральным фазам представлены в табл. 4, а также на рис. 6.

Концентрация REY в фазе I не превышает 2.62—3.13 % (процент суммы REY от их вала), с минимальными значениями для церия — 0.05—0.06 % и максимальными для иттрия — 4.61—5.67 %. При-

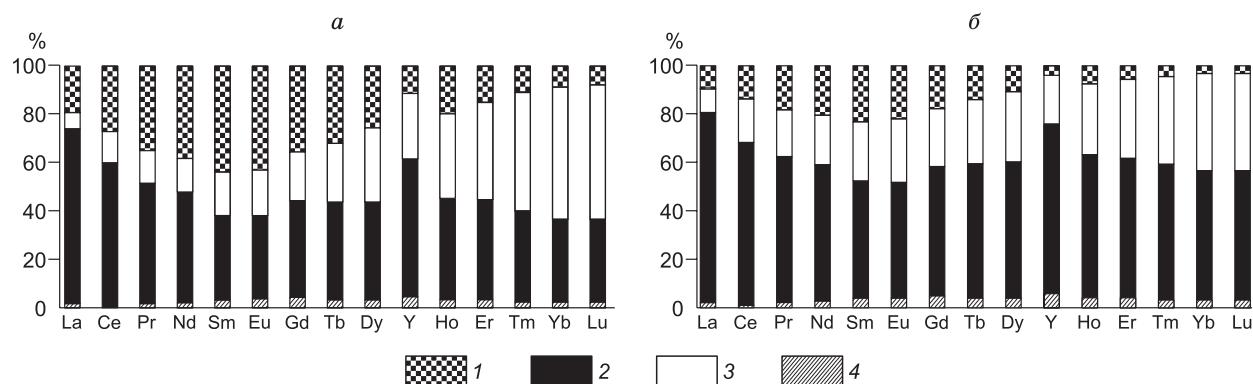


Рис. 6. Процентное содержание REY в минеральных фазах железомарганцевых корок хр. Зонне:

I — фаза I (легковыщелачиваемые катионы и карбонаты); 2 — фаза II (оксиды Mn); 3 — фаза III (оксигидроксиды Fe); 4 — фаза IV (остаточная алюмосиликатная); а — обр. SO178-5-4/1, б — обр. SO178-5-4/2.



Таблица 3. Распределение микроэлементов в четырех минеральных фазах железомарганцевых корок подводного хр. Зонне, г/т

| Элемент | SO178-5-4/1 |         |          |         |                      |      | SO178-5-4/2 |         |          |         |                      |      |
|---------|-------------|---------|----------|---------|----------------------|------|-------------|---------|----------|---------|----------------------|------|
|         | Фаза I      | Фаза II | Фаза III | Фаза IV | Σ фаз I, II, III, IV | Вал  | Фаза I      | Фаза II | Фаза III | Фаза IV | Σ фаз I, II, III, IV | Вал  |
| Li      | 1.99        | <ПО     | 0.18     | <ПО     | 2.17                 | <ПО  | 3.44        | <ПО     | 0.42     | <ПО     | 3.86                 | 2.44 |
| Be      | 0.06        | 0.53    | 1.28     | 0.11    | 1.97                 | 2.33 | 0.08        | 0.94    | 1.87     | 0.29    | 3.17                 | 3.39 |
| Sc      | 0.12        | 0.018   | 5.99     | 0.75    | 6.87                 | 7.21 | 0.17        | <ПО     | 9.47     | 1.75    | 11.4                 | 11.1 |
| V       | 0.095       | 435     | 83.9     | 5.38    | 525                  | 529  | 0.12        | 414     | 106      | 10.6    | 531                  | 527  |
| Cr      | <ПО         | 0.009   | 1.69     | 2.61    | 4.31                 | 25.8 | <ПО         | 0.02    | 5.35     | 5.91    | 11.3                 | 14.6 |
| Co      | 0.040       | 1655    | 95.0     | 0.91    | 1752                 | 1802 | 0.034       | 552     | 28.5     | 1.21    | 582                  | 684  |
| Ni      | 0.036       | 1490    | 85.5     | 3.39    | 1579                 | 9120 | 29.5        | 524     | 27.0     | 4.55    | 586                  | 3272 |
| Cu      | 14.4        | 253     | 269      | 3.55    | 541                  | 617  | 14.9        | 152     | 182      | 4.38    | 353                  | 416  |
| Zn      | 41.1        | 744     | 66.0     | 4.87    | 856                  | 831  | 26.4        | 335     | 81.8     | 8.28    | 451                  | 566  |
| Ga      | 0.046       | 4.64    | 1.73     | 4.46    | 10.9                 | 8.84 | 0.059       | 5.36    | 1.73     | 4.58    | 11.8                 | 6.94 |
| As      | 0.31        | 1.93    | 202      | 1.68    | 206                  | 209  | 0.33        | 2.11    | 209      | 1.68    | 213                  | 214  |
| Rb      | 0.96        | 1.21    | 0.079    | 6.15    | 8.40                 | 9.53 | 0.715       | 0.71    | 0.137    | 15.6    | 17.1                 | 18.1 |
| Sr      | 437         | 875     | 2.86     | 15.3    | 1329                 | 1305 | 461         | 732     | 4.28     | 62.1    | 1260                 | 1205 |
| Zr      | 0.048       | 0.33    | 355      | 3.01    | 358                  | 364  | 0.047       | 1.02    | 438      | 8.69    | 448                  | 436  |
| Nb      | 0.005       | 0.091   | 63.4     | 0.51    | 64.0                 | 58.8 | 0.001       | 0.051   | 18.6     | 0.94    | 19.6                 | 22.7 |
| Mo      | 0.097       | 28.5    | 567      | 0.57    | 596                  | 579  | 0.24        | 14.7    | 472      | 0.86    | 489                  | 462  |
| Cd      | 0.62        | 6.58    | 0.565    | 0.095   | 7.86                 | 8.60 | 0.76        | 4.28    | 0.620    | 0.013   | 5.68                 | 7.19 |
| Cs      | 0.003       | 0.012   | 0.006    | 0.32    | 0.34                 | 0.49 | 0.002       | 0.025   | 0.012    | 0.74    | 0.78                 | 0.86 |
| Ba      | <ПО         | 1216    | 39.1     | 37.6    | 1293                 | 1334 | <ПО         | 1153    | 74.2     | 108     | 1335                 | 1285 |
| Hf      | 0.004       | 0.037   | 6.16     | 0.113   | 6.31                 | 7.19 | 0.001       | 0.076   | 5.61     | 0.23    | 5.91                 | 6.70 |
| Ta      | 0.001       | 0.011   | 0.092    | 0.047   | 0.15                 | 1.05 | <ПО         | 0.013   | <ПО      | 0.068   | 0.08                 | 1.04 |
| W       | 0.01        | 0.10    | 78.8     | 1.67    | 80.6                 | 87.7 | »           | 0.16    | 53.5     | 0.27    | 53.9                 | 59.0 |
| Tl      | 6.45        | 188     | 2,28     | 0.37    | 197                  | 211  | 14.2        | 60.0    | 1.48     | 0.45    | 76.1                 | 84.2 |
| Pb      | 0.06        | 32.9    | 387      | 8.04    | 429                  | 445  | 0.01        | 80.8    | 485      | 6.03    | 572                  | 618  |
| Th      | 0.02        | 0.03    | 35.7     | 1.63    | 37.4                 | 44.4 | 0.03        | 0.10    | 31.7     | 1.05    | 32.9                 | 43.3 |
| U       | 1.30        | 0.70    | 5.97     | 0.063   | 8.04                 | 9.64 | 2.61        | 0.55    | 4.64     | 0.13    | 7.94                 | 9.22 |

чем наибольшие концентрации наблюдаются для средних REY с максимальным значением у гадолиния — 3.91—4.57 (см. табл. 4).

В фазе II содержится наибольшее количество REY с максимальным накоплением La до 72.11 % (SO178-5-4/1) и 78.63 % (SO178-5-4/2). Однако в обр. SO178-5-4/1 часть элементов имеет максимальные концентрации в других вытяжках, а SO178-5-4/2 характеризуется полным преобладанием всего спектра REY в этой фазе. Такое распределение свидетельствует о различных гидрохимических параметрах морской воды в период формирования нижнего и верхнего слоев корки [Ханчук и др., 2015]. Сумма REY для фазы II составляет 43.92 и 58.35 % для образцов SO178-5-4/1 и SO178-5-4/2 соответственно.

Фаза III характеризуется умеренным накоплением лантаноидов и иттрия с максимальными значениями для тяжелых элементов. Сумма REY от их валового содержания составляет 28.20 и 26.78 % для образцов SO178-5-4/1 и SO178-5-4/2 соответственно.

Остаточная алюмосиликатная фаза IV концентрирует довольно большое количество REY, сумма которых достигает 25.27 и 11.74 % для образцов SO178-5-4/1 и SO178-5-4/2. Причем концентрации средних заметно больше, чем легких и тяжелых. Высокая концентрация REY в алюмосиликатной фазе в большей степени зависит от удаленности отобранного образца от континента. Так, ЖМО, располагающиеся в центральных областях Тихого [Bau, Koschinsky, 2009] и Индийского [Prakash et al., 2012] океанов, имеют наименьшее количество REY в остаточной фазе, а по мере приближения к континенту их количество растет, что отмечено при изучении корок гайота Детройт (Императорский хребет) [Ханчук и др., 2015].

Таким образом, полученные результаты по морфологии и вещественному составу железомарганцевых корок хребта Зонне указывают на их гидрогенную природу.

Таблица 4. Содержание REY и Y в четырех минеральных фазах железомарганцевых корок подводного хр. Зонне (г/т) и их процентное соотношение

| Элемент | SO178-5-4/1, г/т |         |          |         |                         |      | SO178-5-4/1, % |              |              |              |
|---------|------------------|---------|----------|---------|-------------------------|------|----------------|--------------|--------------|--------------|
|         | Фаза I           | Фаза II | Фаза III | Фаза IV | Σ фаз<br>I, II, III, IV | Вал  | Фаза I         | Фаза II      | Фаза III     | Фаза IV      |
| Y       | 5.56             | 67.6    | 33.0     | 14.3    | 120                     | 137  | 4.61           | <b>56.08</b> | 27.41        | 11.90        |
| La      | 2.51             | 126     | 12.2     | 34.2    | 175                     | 187  | 1.43           | <b>72.11</b> | 6.96         | 19.49        |
| Ce      | 0.44             | 480     | 108      | 222     | 811                     | 817  | 0.05           | <b>59.20</b> | 13.34        | 27.41        |
| Pr      | 0.63             | 18.9    | 5.28     | 13.7    | 38.5                    | 45.3 | 1.62           | <b>49.19</b> | 13.72        | 35.47        |
| Nd      | 3.48             | 71.6    | 22.3     | 61.7    | 159                     | 187  | 2.19           | <b>45.03</b> | 14.03        | 38.76        |
| Sm      | 1.12             | 13.2    | 6.57     | 16.7    | 37.6                    | 45.6 | 2.99           | 35.08        | 17.50        | <b>44.43</b> |
| Eu      | 0.29             | 2.97    | 1.66     | 3.74    | 8.67                    | 10.7 | 3.32           | 34.29        | 19.20        | <b>43.20</b> |
| Gd      | 1.48             | 15.2    | 7.42     | 13.7    | 37.8                    | 47.5 | 3.91           | <b>40.30</b> | 19.62        | 36.16        |
| Tb      | 0.19             | 2.38    | 1.49     | 1.93    | 6.00                    | 7.33 | 3.24           | <b>39.66</b> | 24.90        | 32.20        |
| Dy      | 1.09             | 13.5    | 10.5     | 8.89    | 34.0                    | 41.6 | 3.19           | <b>39.81</b> | 30.85        | 26.14        |
| Ho      | 0.22             | 2.82    | 2.36     | 1.37    | 6.77                    | 8.17 | 3.30           | <b>41.63</b> | 34.87        | 20.21        |
| Er      | 0.57             | 7.99    | 7.95     | 3.01    | 19.5                    | 22.3 | 2.91           | <b>40.93</b> | 40.72        | 15.44        |
| Tm      | 0.056            | 1.05    | 1.37     | 0.31    | 2.79                    | 3.31 | 2.02           | 37.51        | <b>49.31</b> | 11.17        |
| Yb      | 0.38             | 6.07    | 9.74     | 1.60    | 17.8                    | 23.2 | 2.14           | 34.11        | <b>54.76</b> | 8.99         |
| Lu      | 0.06             | 0.91    | 1.49     | 0.22    | 2.67                    | 3.37 | 2.35           | 33.84        | <b>55.75</b> | 8.06         |
| Σ, %    | —                | —       | —        | —       | —                       | —    | 2.62           | 43.92        | 28.20        | 25.27        |

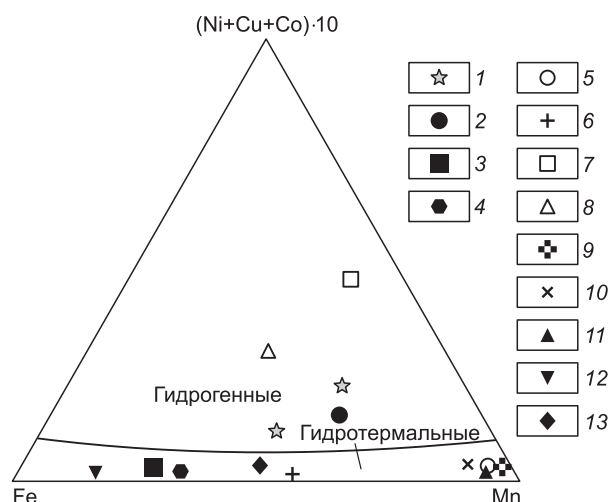
| Элемент | SO178-5-4/2, г/т |         |          |         |                         |      | SO178-5-4/2, % |              |          |         |
|---------|------------------|---------|----------|---------|-------------------------|------|----------------|--------------|----------|---------|
|         | Фаза I           | Фаза II | Фаза III | Фаза IV | Σ фаз<br>I, II, III, IV | Вал  | Фаза I         | Фаза II      | Фаза III | Фаза IV |
| Y       | 7.78             | 96.0    | 27.6     | 5.88    | 137                     | 150  | 5.67           | <b>69.95</b> | 20.10    | 4.28    |
| La      | 3.25             | 154     | 20.4     | 18.2    | 196                     | 205  | 1.66           | <b>78.63</b> | 10.42    | 9.29    |
| Ce      | 0.49             | 550     | 151      | 109     | 811                     | 747  | 0.06           | <b>67.84</b> | 18.65    | 13.45   |
| Pr      | 0.91             | 30.3    | 9.63     | 9.20    | 50.0                    | 53.8 | 1.81           | <b>60.56</b> | 19.24    | 18.39   |
| Nd      | 5.08             | 117     | 42.3     | 42.2    | 207                     | 225  | 2.46           | <b>56.63</b> | 20.46    | 20.45   |
| Sm      | 1.69             | 23.6    | 12.2     | 11.4    | 48.8                    | 54.5 | 3.45           | <b>48.39</b> | 24.89    | 23.27   |
| Eu      | 0.42             | 5.28    | 2.91     | 2.44    | 11.1                    | 12.3 | 3.80           | <b>47.78</b> | 26.34    | 22.09   |
| Gd      | 2.16             | 25.2    | 11.7     | 8.24    | 47.3                    | 54.8 | 4.57           | <b>53.35</b> | 24.66    | 17.42   |
| Tb      | 0.28             | 3.97    | 1.93     | 0.99    | 7.17                    | 8.53 | 3.88           | <b>55.31</b> | 26.95    | 13.86   |
| Dy      | 1.54             | 22.2    | 11.7     | 4.16    | 39.6                    | 45.5 | 3.89           | <b>55.95</b> | 29.65    | 10.51   |
| Ho      | 0.30             | 4.55    | 2.29     | 0.57    | 7.71                    | 9.25 | 3.92           | <b>59.02</b> | 29.71    | 7.35    |
| Er      | 0.74             | 12.4    | 6.95     | 1.20    | 21.3                    | 24.6 | 3.48           | <b>58.26</b> | 32.65    | 5.61    |
| Tm      | 0.08             | 1.63    | 1.09     | 0.12    | 2.92                    | 3.54 | 2.77           | <b>55.96</b> | 37.31    | 3.96    |
| Yb      | 0.49             | 10.0    | 7.48     | 0.59    | 18.6                    | 23.2 | 2.64           | <b>53.89</b> | 40.30    | 3.17    |
| Lu      | 0.08             | 1.47    | 1.10     | 0.08    | 2.73                    | 3.32 | 2.90           | <b>53.68</b> | 40.35    | 3.06    |
| Σ, %    | —                | —       | —        | —       | —                       | —    | 3.13           | 58.35        | 26.78    | 11.74   |

Примечание. Полу жирным шрифтом выделено максимальное содержание элемента в одной из четырех фаз.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Текстурно-структурные характеристики и вещественный состав железомарганцевых корок хр. Зонне имеют большое сходство с гидрогенными железомарганцевыми корками с подводных гор центральной части Охотского моря [Михайлик и др., 2009] и гайотов Магеллановых и Маркус-Уэйк [Мельников, 2005], но резко отличаются от гидротермальных разностей Курильской островной дуги [Аникеева и др., 2008].

Вернадитовый состав исследованных корок соответствует минералогии рудных корок Магеллановых и Маркус-Уэйк подводных гор и гайотов, которые в настоящее время являются наиболее изученными в Тихом океане [Андреев, Аникеева, 1993; Аникеева и др., 2002; Мельников, 2005], а также седиментационных конкреций котловин Тихого и Индийского океанов [Железомарганцевые..., 1986, 1989] и,



**Рис. 7. Положение разных генетических типов железомарганцевых образований на треугольной диаграмме (Fe—Mn—(Ni + Cu + Co)·10) Бонатти [Bonatti et al., 1972]:**

1 — Fe-Mn корки Охотского моря, хр. Зонне (наши данные); 2 — Fe-Mn корки Охотского моря [Михайлик и др., 2009]; 3 — Fe-Mn образования моря Лаптевых [Калягин и др., 2001]; 4 — Fe-Mn руды Балтийского моря [Страхов и др., 1968]; 5 — Fe-Mn гидротермальные корки Японского моря [Михайлик, 2014a]; 6 — Fe-Mn руды оз. Пунсон-Ярви [Страхов и др., 1968]; 7 — Fe-Mn конкреции рудного поля Кларифон-Клиппертон [Аникеева и др., 2002]; 8 — кобальтбогатые Fe-Mn корки подводных гор и поднятий [Аникеева и др., 2002]; 9 — гидротермальные Fe-Mn корки «горячих» точек [Hein et al., 1996]; 10 — Fe-Mn образования срединно-океанических хребтов [Usui et al., 1997]; 11 — Fe-Mn корки вулканов островных дуг [Glasby et al., 2006]; 12 — Fe-Mn конкреции Черного моря [Страхов и др., 1968]; 13 — Fe-Mn образования центральной части Охотского моря [Астахова, Саттарова, 2005].

кроме того, гидрогенных корок трога Кашеварова [Михайлик и др., 2009]. В то время как диагенетические конкреции пелагических областей океана состоят из  $10\text{\AA}$  манганита (асболан-бузерит преобладает) с примесью вернадита, а гидротермальные железомарганцевые отложения сложены  $7\text{\AA}$  (бернесситом) и  $10\text{\AA}$  (тодорокитом) манганитами, а также пиролюзитом [Usui et al., 1986; Mikhailik et al., 2004; Glasby et al., 2006; Mikhailik, 2007; Михайлик и др., 2014a]. Таким образом, минеральный состав железомарганцевых корок хр. Зонне соответствует гидрогенным ЖМО Мирового океана.

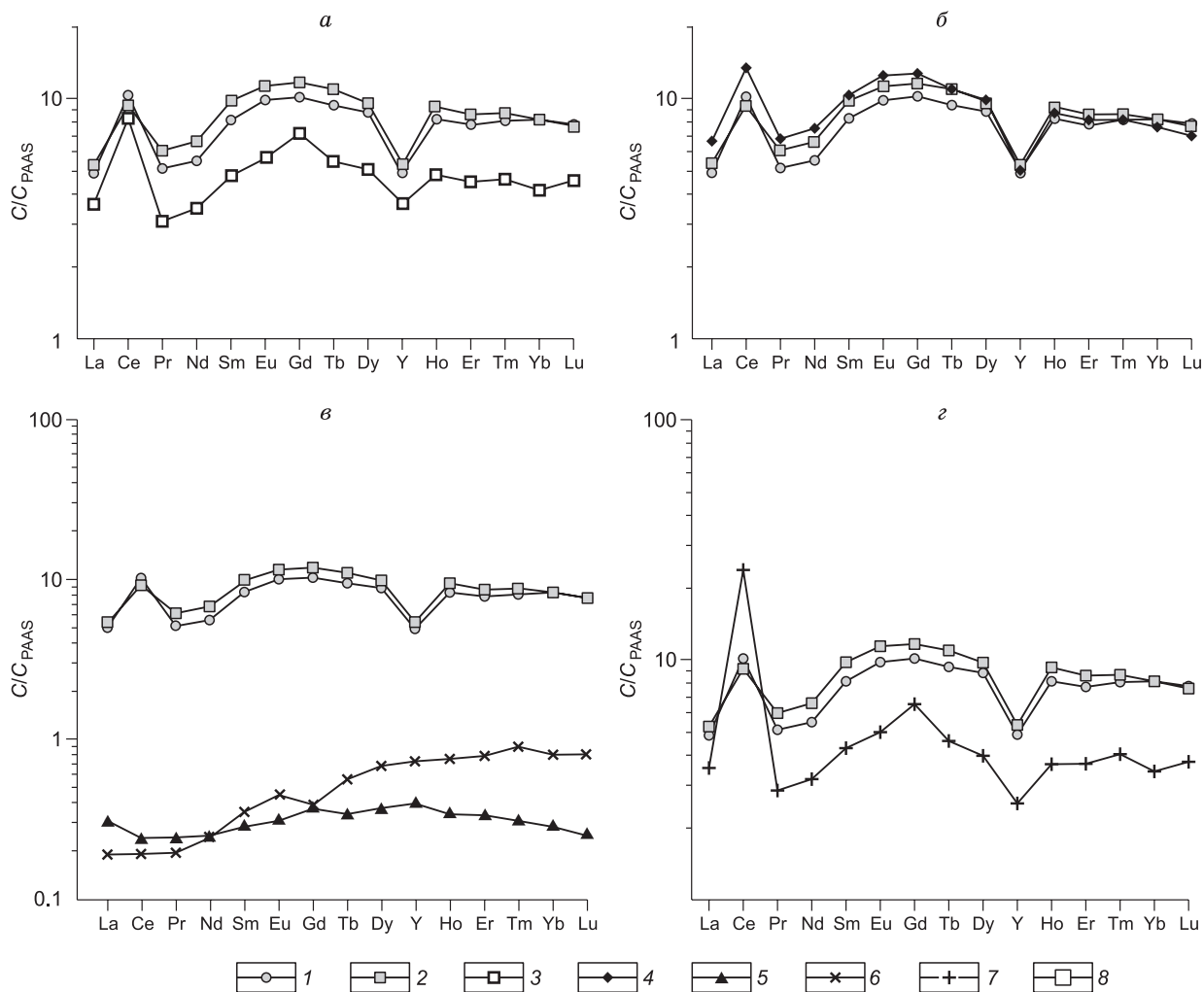
На диаграмме Э. Бонатти (Fe—Mn—(Ni + Cu + Co)·10) [Bonatti et al., 1972] железомарганцевые корки хр. Зонне занимают область вблизи границы гидротермальных отложений (рис. 7). В поле явно гидротермальных образований из различных областей [Hein et al., 1996; Usui et al., 1997; Mikhailik et al., 2004; Glasby et al., 2006] попадают заведомо гидрогенные Fe-Mn отложения Балтийского, Охотского, Лаптевых и Черного морей, а также пресноводных озер [Страхов и др., 1968; Калягин и др., 2001; Астахова, Саттарова, 2005]. Таким образом, содержания основных металлов в железомарганцевых корках окраинных морей не дают однозначного ответа об их происхождении, и положение их значений на диаграмме Э. Бонатти не столь убедительны, как для открытой части океана [Кронен, 1982], и более того, эта диаграмма, скорее всего, характеризует скорости роста рудных образцов [Базилевская, 2009].

К числу основных рудных элементов корок условно относятся также Pb, Zn, V и Mo [Батурин, 1993]. В изученных нами корках значение их для образцов SO178-5-4/1 и SO178-5-4/2 составляют (г/т): Pb — 9.53 и 18.1; Zn — 831 и 566; V — 528 и 527; Mo — 579 и 462 (см. табл. 1). Средние концентрации этих элементов в гидрогенных корках Тихого океана равны (г/т): Pb — 700; Zn — 900; V — 400; Mo — 400 [Андреев, 1994]. Количество Mo в корках Охотского моря близко среднему его содержанию в абиссальных конкрециях (400 г/т) и коркам гайотов (500 г/т) [Аникеева и др., 2002].

В группу нерудных макроэлементов входят Al, щелочные — Li, Na, K, Rb, Cs и щелочноземельные металлы — Ca, Sr, Ba, Ra, а также фосфор [Батурин, 1993]. Количество Ca составляет в изученных корках 2.24 и 1.83 %. В железомарганцевых корках Мирового океана содержание Ca немного выше — 3.79 %. По содержанию Na, Al, Mg, K и фосфора корки хр. Зонне близки к нефосфотизированным коркам подводных гор и поднятий Мирового океана (см. табл. 1). Содержания Sr (0.13 и 0.12 %) и Ba (0.133 и 0.128 %) примерно равны их содержаниям в гидрогенных образованиях Тихого океана (Sr — 0.13 %; Ba — 0.14 %). В гидротермальных железомарганцевых корках концентрации этих элементов значительно выше [Hein et al., 1987, 1996; Mikhailik et al., 2004]. По среднему содержанию фосфора железомарганцевые корки хр. Зонне наиболее близки конкрециям абиссальных равнин — 0.39 и 0.24 % соответственно. В фосфотизированных слоях кобальтбогатых корок гайотов его значительно больше (1.23 %), а в гидротермальных корках среднее содержание равно 1.06 % [Аникеева и др., 2002].

Концентрации рассеянных элементов (Li, Be, Sc, Rb, Cs, Se, Cr, As, Ge, Br, I, Cd, Sb, Tl, In, Hg, Bi, Th, U) в изученных образованиях (см. табл. 1) близки содержаниям в гидрогенных корках из различных регионов Мирового океана [Батурин, 1993; Андреев, 1994; Аникеева и др., 2002]. Концентрации Li весьма низки, что типично для гидрогенных корок, в то время как в гидротермальных разностях количество его резко возрастает и достигает 1500 г/т [Страхов и др., 1968; Батурин, 1993].

Наиболее интересной по химическим свойствам является группа REY, которая чутко реагирует на физико-химические изменения окружающей среды и используется при установлении генезиса геологических тел. Чтобы понять изменение состава REY в природных процессах, необходимо исключить вли-



**Рис. 8. Сланец-нормализованное распределение REY (валовое содержание) в железомарганцевых корках хр. Зонне в сравнении с образцами ЖМО различного генезиса:**

1 — обр. SO178-5-4/1; 2 — обр. SO178-5-4/2; 3 — гидрогенные Fe-Mn корки Андаманского моря [Prakash et al., 2012]; 4 — гидрогенные Fe-Mn корки гайота Детройт [Ханчук и др., 2015]; 5 — гидротермальные Fe-Mn корки Японского моря [Михайлик, 20146]; 6 — гидротермальные Fe-Mn корки Андаманского моря [Prakash et al., 2012]; 7 — Fe-Mn конкреции Срединно-Индийской котловины [Prakash et al., 2012]; 8 — гидрогенные Fe-Mn корки островов Лайн [Bau, Koschinsky, 2009].

*a* — ЖМО задуговых бассейнов; *б* — ЖМО открытых частей Тихого океана; *в* — ЖМО окраинных морей; *г* — ЖМО центральной части Индийского и Тихого океанов.

яние их разной распространенности. Это достигается нормированием изучаемых составов REY к составу REY в хондритах или в сланце [Дубинин, 2006]. Содержание REY, а также величины цериевой и европиевой аномалий и отношение Y/Ho приведены в табл. 1. Более наглядно эти величины представлены на рис. 8, где показано сравнительное распределение REY образцов корок хр. Зонне с образцами железомарганцевых корок различного генезиса.

На этих графиках ярко выражены два пика: положительный пик — цериевой и отрицательный — иттриевой аномалий. Одной из основных характеристик гидрогенного происхождения железомарганцевых корок является положительная цериевая аномалия. Она подтверждается отношением  $(\text{Ce}/\text{Pr})_{\text{PAAS}}$  (индекс «PAAS» — нормировка по постархейскому австралийскому сланцу), значение которой, как правило, больше единицы. В анализируемых корках это отношение  $(\text{Ce}/\text{Pr})_{\text{PAAS}}$  равно 1.54 и 2.00 (см. табл. 1). Наличие положительной цериевой аномалии объясняется окислением Ce в морской воде оксигидроксидами [Bau et al., 1996; Mils et al., 2001]. Отрицательная цериевая аномалия характерна для гидротермальных ЖМО срединно-океанических хребтов, островодужных систем и «горячих» точек, а также для быстрорастущих в субокислительных условиях диагенетических конкреций [Usui et al., 1997].

Исследуемые образцы характеризуются слабовыраженной положительной европиевой аномалией, 1.08 и 1.06 (см. табл. 1); она рассчитывается по формуле  $(\text{Eu}/\text{Eu}^*)_{\text{PAAS}} = \text{Eu}/\text{Eu}_{\text{PAAS}} / (1/2 \cdot \text{Sm}/\text{Sm}_{\text{PAAS}} + 1/2 \cdot \text{Gd}/\text{Gd}_{\text{PAAS}})$ .

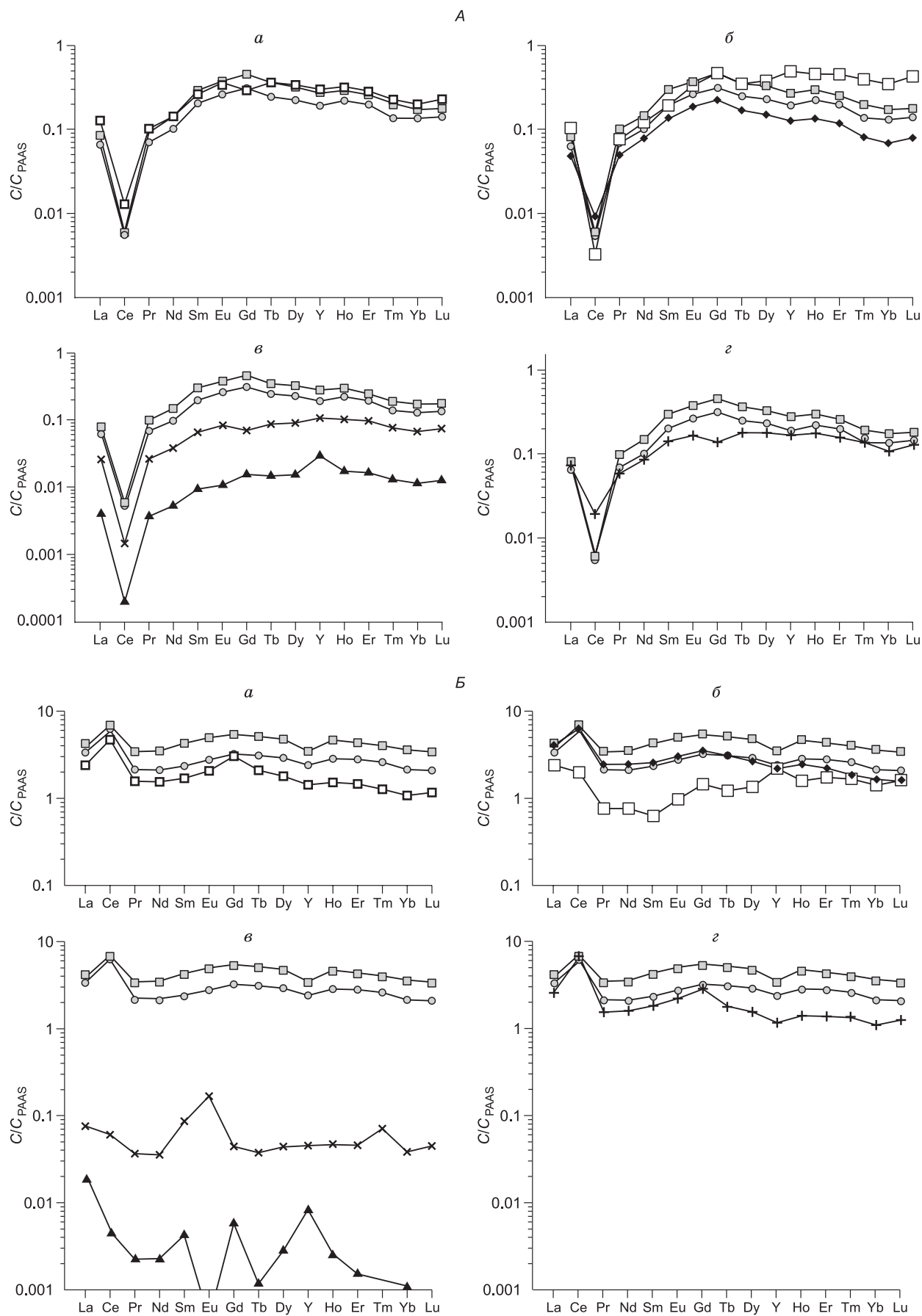


Рис. 9. Начало.



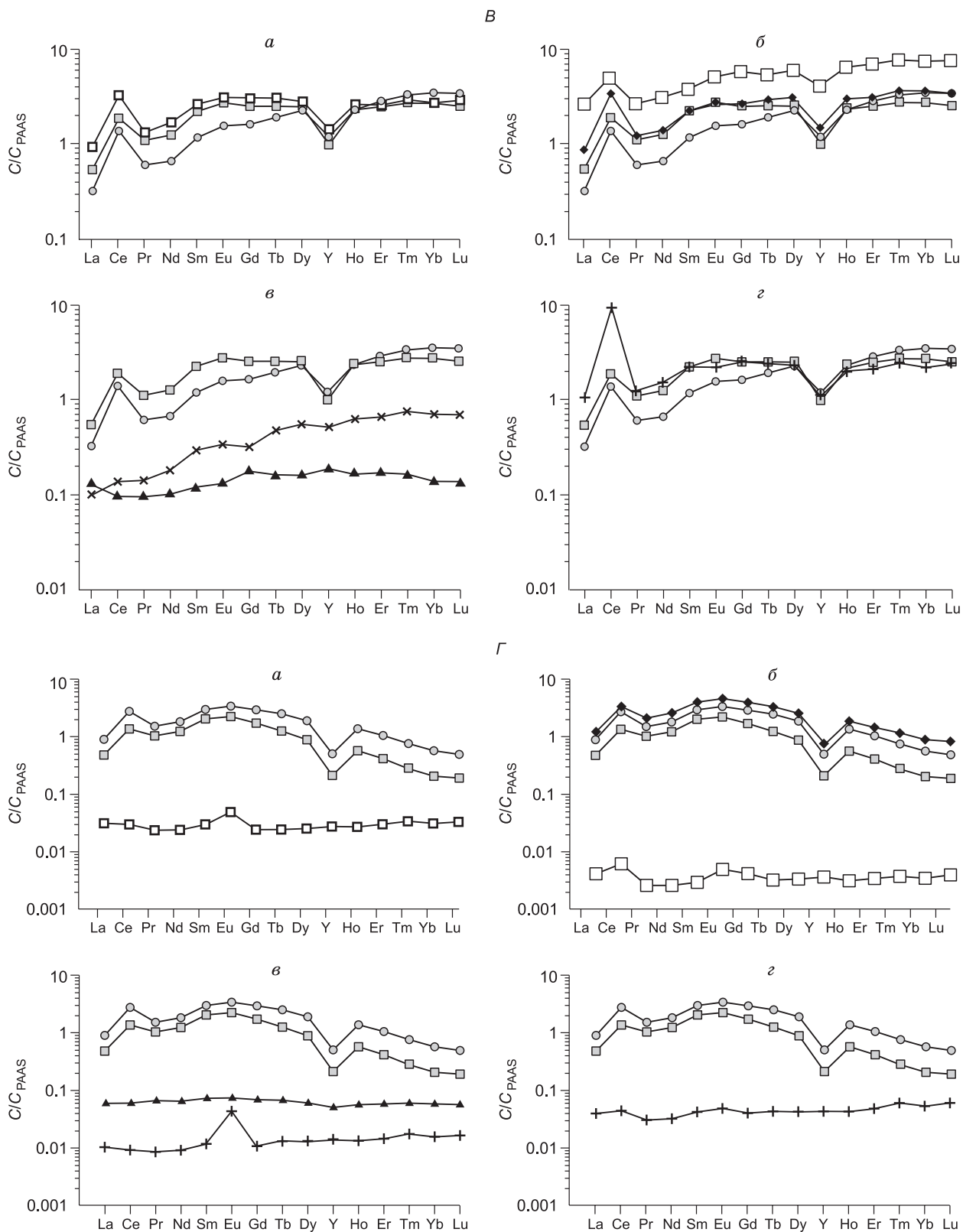


Рис. 9. Сланец-нормализованное распределение REY образцов корок хр. Зонне с образцами различного генезиса.

A—Г — минеральные фазы I—IV соответственно, а—з — см. рис. 8.

Gd<sub>PAAS</sub>) [Дубинин, 2006]. Отношение (Eu/Eu\*)<sub>PAAS</sub> больше единицы характерно для гидrogenных железомарганцевых корок в различных регионах Тихого океана и варьирует в пределах от 1.11 до 1.29 [Bau et al., 1996]. Отрицательная же европиевая аномалия наблюдается в низкотемпературных гидротермальных ЖМО [Usui et al., 1997; Mills et al., 2001].

Во всех нефосфотизированных ( $P < 0.7\%$ ) [Koscinsky et al., 1997] железомарганцевых корках Тихого океана наблюдается отрицательная иттриевая аномалия, рассчитываемая отношением Y/No, если оно больше 28, то считается, что аномалия положительная, меньше — отрицательная [Bau, Dulski, 1995]. Величина этого отношения в Тихоокеанском регионе меньше 28 и в среднем равна 17 для корок гайотов северной и 22 — для южной части Тихого океана [Bau et al., 1996]. В изученных нами железомарганцевых корках Охотского моря содержание фосфора составляет 0.37 и 0.42 % и отношение Y/No соответственно 16.8 и 16.3. Гидротермальные марганцевые корки показывают положительную иттриевую аномалию, значение которой больше 28 (Y/No > 28) [Usui et al., 1997].

Таким образом, по валовому распределению REY корки хр. Зонне могут быть отнесены к гидrogenным, что отражено на рис. 8.

Однако данные по распределению REY в гидротермальных железомарганцевых корках Японского моря показали, что основная доля их принадлежит гидrogenной и терригенной составляющей, а эндогенная (преобладающая по объему) — обезличивается в общей рудной массе [Михайлик и др., 2014а, 2017]. По сути, валовой состав REY (железистая и алюмосиликатная фазы) в этих образцах не отражает гидротермальную поставку, а лишь суммирует результат влияния гидrogenного и экзогенного процессов. Эндогенную часть фиксируют REY марганцевой фазы, концентрации которых ничтожно малы, а содержания некоторых элементов находятся ниже предела обнаружения и не влияют на суммарное количество. С целью проследить влияние гидротермальной составляющей на формирование состава железомарганцевых корок нами был проведен анализ распределения REY в минеральных фазах железомарганцевых корок хр. Зонне.

Редкие земли в ЖМО собственных минеральных фаз не имеют, а сорбируются взаимопрорастающими оксигидроксидами Fe и Mn [Дубинин, 2006]. Алюмосиликатная фаза в некоторых регионах может накапливать значимую долю этих элементов [Ханчук и др., 2015]. Легкоподвижные формы REY (фаза I) в ЖМО различного генезиса концентрируются в подчиненном количестве [Bau, Koschinsky, 2009; Jiang et al., 2011; Prakash et al., 2012].

Распределение сланец-нормализованных (PAAS, по [McLennan, 1989]) REY фазы I железомарганцевых корок хр. Зонне (рис. 9, А) близко их распределению в гидrogenных и гидротермальных корках различных частей Мирового океана. Такое сходство графиков распределения REY в железомарганцевых корках разного генезиса объясняется единым механизмом фракционирования легкоподвижных форм REY карбонатной составляющей ЖМО из различных районов Мирового океана. Отрицательная цериевая аномалия указывает на окисные обстановки, так как наличие положительной цериевой аномалии при извлечении легкоподвижных форм REY указывает на восстановительную среду седиментогенеза [Михайлик и др., 2016].

Резкое отличие наблюдается в накоплении REY в марганцевой фазе в корках хр. Зонне и гидротермальных ЖМО Японского и Андаманского морей (рис. 9, Б, в) [Prakash et al., 2012; Михайлик, 2014б]. 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 фазе отмечается в составе REY в изученных нами образованиях с гидrogenными корками задуговых бассейнов (см. рис. 9, Б, а) и глубоководных конкреций [Prakash et al., 2012]. Отличие наблюдается в распределении REY с корками гайотов Центральной Пацифики (см. рис. 9, Б, б) [Ханчук и др., 2015]. Из рисунка видно, что кривая, отражающая фракционирование элементов в корках островов Лайн, немного иная, но в целом тренд распределения близок.

Сходство в распределении REY отмечается при сравнении их трендов в железистой фазе с ЖМО, сформировавшимися гидrogenным путем в различных геодинамических обстановках (рис. 9, Б, а, б, г). Из этого следует, что вне зависимости от геологических условий залегания распределение REY в железистой фазе гидrogenных и диагенетических разностей происходит по одному сценарию. Распределение REY в III фазе для гидротермальных корок задуговых бассейнов имеет иной характер (см. рис. 9, Б, в). Скорее всего, распределение REY в этой фазе для гидротермального генотипа отражает состав REY плюма с нейтральной плавучестью, являющегося основным источником гидротермальных железомарганцевых корок. Здесь на оксигидроксидах железа происходит формирование гидrogenного состава REY. Преобладание в них тяжелых REY над легкими, скорее всего, отвечает длительности экспозиции гидротермального плюма в морской воде, а также удаленности формирования корок от устья гидротермы, в результате чего состав REY железистой фазы приближается к составу REY фоновой взвеси гидротермального поля или взвеси плюма с нейтральной плавучестью [Дубинин, 2006].

Распределение REY в остаточной алюмосиликатной фазе всех исследуемых районов носит разный характер (рис. 9, Г) за исключением корок гайота Детройт. Это указывает на различный состав пород питающей провинции. Фракционирование REY в корке хр. Зонне вместе с водородными корками центральной части Охотского моря [Mikhailik et al., 2014] 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.

Таким образом, наличие железомарганцевых корок на склонах подводного вулкана №1 хр. Зонне предполагало их гидротермальную природу. Однако морфология, строение, минеральный и валовой химический составы указывают на их водородное происхождение. Детальное изучение распределения основных рудных и редкоземельных элементов в минеральных фазах подтверждает водородную природу железомарганцевых корок хр. Зонне. Проведенные исследования в очередной раз доказывают, что морской железомарганцевый рудогенез — явление очень сложное. И суждение об условиях формирования ЖМО по одному или двум признакам не является убедительным. Окончательный вывод можно сделать только после детального глубокого изучения вещественного состава с применением новейших методов, что и подтвердило данное исследование.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящее время железомарганцевые руды в пределах акватории Тихого океана достаточно хорошо изучены. Сведения о ЖМО в окраинных морях единичны, поэтому исследования в этой области представляются весьма актуальными. Современные аналитические методы с применением фазового анализа позволяют получить принципиально новые данные, детализирующие генезис морских железомарганцевых руд [Михайлик и др., 2014а; Ханчук и др., 2015]. Становится очевидным необходимость внедрения новых методов исследования, которые с высокой долей вероятности позволяют установить источники элементов, что благоприятно скажется при построении общей теории океанского железомарганцевого рудогенеза и выявлении особенностей металлогенической зональности дна Тихого океана и его периферии.

Анализ фактического материала и литературных данных показал, что образцы железомарганцевых корок подводных вулканов хр. Зонне залегают на привершинных участках склонов и могут фиксировать поствулканическую гидротермальную деятельность.

Изучение текстурно-структурных признаков железомарганцевых корок хр. Зонне указывает на сходство с рудными корками океанских гайотов, имеющих водородную природу.

Преимущественно вернадитовый минеральный состав железомарганцевых корок хр. Зонне свидетельствует в пользу их водородного генезиса, так как вернадит является основной минеральной фазой водородных океанских ЖМО.

Концентрации макро- и микроэлементов в железомарганцевых корках хр. Зонне характеризуются близкими значениями величин Mn, Fe и главных микроэлементов с водородными корками подводных гор и поднятий Тихого океана. Интерпретация валового и фазового распределения составов REY убедительно свидетельствует о водородной природе железомарганцевых корок хр. Зонне.

Обнаружение на хр. Зонне водородных железомарганцевых корок толщиной свыше 4 см указывает на масштабность оруденения в Охотском море. Новые данные по распределению металлов в минеральных фазах железомарганцевых корок могут быть использованы при отработке промышленной технологии извлечения металлов.

Авторы выражают благодарность А.Н. Деркачеву и П.Я. Тищенко, сотрудникам Тихоокеанского океанологического института ДВО РАН за предоставленный каменный материал.

Работа выполнена при поддержке проекта РФФИ (грант 18-05-00436А).

### ЛИТЕРАТУРА

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

**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., Аникеева Л.И., Алексеев А.М.** Минеральные ресурсы Мирового океана: концепция изучения и освоения (на период до 2020 г.). СПб., ВНИИОкеангеология, 2007, 97 с.

**Аникеева Л.И., Андреев С.И., Казакова В.Е., Александров П.А., Задорнов М.М.** Кобальтбогатые руды Мирового океана. СПб., ВНИИОкеангеология, 2002, 168 с.

**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, вып. 11, № 1, с. 10—31.

**Астахова Н.В.** Аутигенные образования в позднекайнозойских отложениях окраинных морей востока Азии. Владивосток, Дальнаука, 2007, 243 с.

**Астахова Н.В.** Благородные и цветные металлы в железомарганцевых корках центральной части Охотского моря // Океанология, 2009, т. 49, № 3, с. 440—452.

**Астахова Н.В., Саттарова В.В.** Геохимия железомарганцевых образований центральной части Охотского моря // Вулканология и сейсмология, 2005, № 3, с. 29—33.

**Базилевская Е.С.** Океанская среда и освоение железомарганцевых руд океанского дна // ДАН, 2009, т. 429, № 3, с. 355—358.

**Батурин Г.Н.** Руды океана. М., Наука, 1993, 303 с.

**Батурин Г.Н., Дубинчук В.Т., Рашидов В.А.** Железомарганцевые корки Охотского моря // Океанология, 2012, т. 52, № 1, с. 95—108.

**Гавриленко Г.М.** Подводная вулканическая и гидротермальная деятельность как источник металлов в железомарганцевых образованиях островных дуг. Владивосток, Дальнаука, 1997, 164 с.

**Гавриленко Г.М., Храмов С.В.** Железомарганцевые образования склонов Курильской островной дуги // Вулканология и сейсмология, 1986, № 2, с. 97—100.

**Дубинин А.В.** Геохимия редкоземельных элементов в океане. М., Наука, 2006, 360 с.

**Железомарганцевые** конкреции центральной части Тихого океана / Под ред. И.О. Мурдмаа, Н.С. Скорняковой. М., Наука, 1986, 340 с.

**Железомарганцевые** конкреции Центральной котловины Индийского океана. М., Наука, 1989, 223 с.

**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.

**Калягин А.Н., Тищенко П.Я., Гуков А.Ю., Волкова Т.И., Куриленко Л.Н., Чичкин Р.В.** О природе железомарганцевых образований моря Лаптевых // Тихоокеанская геология, 2001, т. 20, № 2, с. 87—96.

**Кронен Д.** Подводные минеральные месторождения. М., Мир, 1982, 392 с.

**Мельников М.Е.** Месторождения кобальтоносных марганцевых корок. Геленджик, ФГУГП ГНЦ «Южморгеология», 2005, 230 с.

**Михайлик П.Е., Деркачев А.Н., Чудаев О.В., Зарубина Н.В.** Железомарганцевые корки подводных возвышенностей трога Кашеварова // Тихоокеанская геология, 2009, т. 28, № 1, с. 32—43.

**Михайлик П.Е., Михайлик Е.В., Зарубина Н.В., Баринов Н.Н., Съедин В.Т., Леликов Е.П.** Вещественный состав и распределение РЗЭ в железомарганцевых корках подводных возвышенностей Беляевского и Медведева (Японское море) // Тихоокеанская геология, 2014а, т. 33, № 5, с. 3—16.

**Михайлик П.Е., Ханчук А.И., Михайлик Е.В., Зарубина Н.В., Блохин М.Г.** Новые данные о распределении редкоземельных элементов и иттрия в гидротермально-осадочных Fe-Mn корках Японского моря по данным фазового анализа // ДАН, 2014б, т. 454, № 3, с. 322—327.

**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.

**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 (12), с. 1928—1943.

**Страхов Н.М., Штеренберг Л.Е., Калинин В.В., Тихомирова Е.С.** Геохимия осадочного марганцеворудного процесса. М., Наука, 1968, 495 с.

**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.

**Ханчук А.И., Михайлик П.Е., Михайлик Е.В., Зарубина Н.В., Блохин М.Г.** Особенности распределения редкоземельных элементов и иттрия в минеральных фазах железомарганцевой корки гайота Детройт, Тихий океан // ДАН, 2015, т. 465, № 4, с. 479—483.

**Чухров Ф.В., Горшков В.А., Дриц В.А.** Гипергенные окислы марганца. М., Наука, 1989, 208 с.

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

**Bau M., Dulski P.** Comparative study of yttrium and rare-earth elements behaviours in fluorine-rich hydrothermal fluids // *Contr. Miner. Petrol.*, 1995, v. 119, p. 213—223.

**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 // *Geochim. J.*, 2009, v. 43, p. 37—47.

**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 // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1996, v. 60, p. 1709—1725.

**Bonatti E., Kreamer T., Rydell H.** Classification and genesis of submarine iron manganese deposits // *Ferromanganese Deposits on the Ocean Floor*, 1972, p. 149—165.

**Glasby G.P., Cherkashev G.A., Gavrilenko G.M., Rashidov V.A., Slovtsov I.B.** Submarine hydrothermal activity and mineralization on the Kurile and western Aleutian islands arcs, N.W. Pacific // *Mar. Geol.*, 2006, v. 231, p. 163—180.

**Haley B. A., Klinkhammer G. P., McManus J.** Rare earth elements in pore waters of marine sediments // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2004, v. 68, № 6, p. 1265—1279.

**Hein J.R., Fleishman C.L., Morgenson L.A., Bloomer S.H., Stern R.J.** Submarine ferromanganese deposits from the Mariana and Volcano Volcanic Arcs, West Pacific // *USGS Open File Rep.*, 1987, p. 87—281.

**Hein J.R., Gibbs A.E., Clauge D.A., Torresan M.** Hydrothermal mineralization along submarine rift zones, Hawaii // *Mar. Geores. Geotech.*, 1996, v. 14, p. 177—203.

**Jiang Xue Jun, Lin Xue Hui, Yao De, Guo WeiDong.** Enrichment mechanisms of rare earth elements in marine hydrogenic ferromanganese crusts // *Sci. China Earth Sci.*, 2011, v. 54, № 2, p. 197—203.

**Koschinsky A., Stascheit A., Bau M., Halbach P.** Effect phosphatization on the geochemical and mineralogical composition of marine ferromanganese crusts // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1997, v. 61, № 19, p. 4079—4094.

**McLennan S.M.** Rare earth elements in sedimentary rocks: influence of provenance and sedimentary processes. *Geochemistry and mineralogy of the rare earth elements* / Eds. B.R. Lipin, G.A. McKay // *Rev. Miner.*, 1989, v. 21, p. 169—200.

**Mikhailik P.E.** Ferromanganese crusts of submarine Belyaevsky & Medvedev volcanoes from the Sea of Japan // *Proceedings of the 12th International symposium on WRI-12*. Balkema Publishers, 2007, v. 1, p. 523—526.

**Mikhailik P.E., Miroshnichenko N.V., Lelikov E.P., Barinov N.N.** Hydrothermal-sedimentary manganese deposits of submarine volcanoes from the Sea of Japan // *Minerals of the ocean — integrated strategies* — 2, St. Petersburg, 2004, p. 173—175.

**Mikhailik P.E., Mikhailik E.V., Zarubina N.V., Blokhin M.G.** Peculiarities of Fe-Mn crusts composition from the North-West Pacific seamounts // *The 7th Conference «Minerals of the Ocean» jointly with the 4th Conference «Deep-Sea Minerals and Mining»*, St. Peterburg, 2014, p. 74—77.

**Mills R.A., Wells D.V., Roberts S.** Genesis of ferromanganese crusts from the TAG hydrothermal field // *Chem. Geol.*, 2001, v. 176, p. 283—293.

**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 // *Chem. Geol.*, 2012, v. 312—313, p. 127—137.

**SO178-KOMEX Cruise Report: RV SONNE.** Mass exchange processes and balances in the Okhotsk Sea / Eds. W.-Ch. Dullo, N. Biebow, K. Georgeleit. Kiel, Germany, 2004, 125 p.

**Usui A., Yuasa M., Yokota S.** Submarine hydrothermal manganese deposits from the Ogasawara (Bonin) Arc, off the Japan Sea // *Mar. Geol.*, 1986, v. 73, p. 311—322.

**Usui A., Bau M., Yamazaki T.** Manganese microchimneys buried in the Central Pacific pelagic sediments: evidence of intraplate water circulation // *Mar. Geol.*, 1997, v. 141, p. 269—285.

*Рекомендована к печати 8 ноября 2018 г.  
В.Н. Шапаровым*

*Поступила в редакцию 2 марта 2018 г.,  
после доработки — 3 сентября 2018 г.*