

**ВЕЩЕСТВЕННЫЙ СОСТАВ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РЗЭ В ЖЕЛЕЗОМАРГАНЦЕВЫХ
КОРКАХ ПОДВОДНЫХ ВОЗВЫШЕННОСТЕЙ БЕЛЯЕВСКОГО И МЕДВЕДЕВА
(ЯПОНСКОЕ МОРЕ)**

*П.Е. Михайлик¹, Е.В. Михайлик¹, Н.В. Зарубина¹, Н.Н. Баринов¹, В.Т. Съедин²,
Е.П. Леликов²*

¹ФГБУН Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, пр-т 100 лет Владивостоку 159, г. Владивосток, 690022; e-mail: mikhailik@fegi.ru

²ФГБУН Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева ДВО РАН, ул. Балтийская 43, г. Владивосток, 690041; e-mail: pacific@vlad.ru

Поступила в редакцию 3 октября 2013 г.

В статье представлены результаты комплексного исследования железомарганцевых корок с подводных возвышенностей Беляевского (Центральная котловина) и Медведева (котловина Хонсю) в Японском море. Изучение минерального состава с помощью порошковой дифрактометрии, а также оптической и электронной микроскопии показало, что корки сложены тодорокитом, бернесситом и пиролюзитом – минералами, типичными для гидротермальных железомарганцевых образований Мирового океана. Состав железомарганцевых корок Японского моря определен методами ICP-MS и ICP-OES. Содержания Mn, Fe, Co, Cu, Ni и других макро- и микроэлементов свидетельствуют об их гидротермальном генезисе. Полученные результаты по вещественному составу железомарганцевых корок Японского моря, а также сравнение их с различными типами образований Мирового океана указывают на эндогенный генезис изученных корок. Однако данные по распределению РЗЭ и Y свидетельствуют о значительной примеси гидрогенного вещества, участвующего в росте железомарганцевых корок подводных возвышенностей Беляевского и Медведева.

Ключевые слова: железомарганцевые корки, минералогия, геохимия, редкоземельные элементы, подводные вулканы, Японское море.

ВВЕДЕНИЕ

В пределах Японского моря выделены основные морфоструктуры: 1 – шельф и сопровождающие его материковый и островной склоны; 2 – крупные возвышенности (поднятия); 3 – глубоководные котловины с небольшими вулканическими постройками [12, 13]. Железомарганцевые образования (ЖМО), первое упоминание о которых дано в работе Д.Е. Гершановича [15], были драгированы только с вулканических построек, расположенных в Центральной котловине (Беляевского, Алпатова, Первенца, Берсенева, Галагана) и котловине Хонсю (Медведева, Мацу), а также с подводных возвышенностей Южное и Северное Ямато (рис. 1). По концентрациям основных рудных металлов (Mn, Fe, Ni, Cu, Co и Zn) [3–5, 17, 22, 36, 37, 43] и/или результатам анализа минерального состава [33, 43, 45] было высказано предположение о гидротермальной приро-

де ЖМО Японского моря. Вместе с тем для точного определения генезиса ЖМО необходимо исследовать их текстурно-структурные признаки, минеральный и химический состав, а также масштабы оруденения [39]. Кроме того, в последнее время особое внимание исследователи уделяют РЗЭ и иттрию [71], которые способствуют выявлению природы рудного вещества.

В работе представлены результаты комплексного изучения железомарганцевых корок с подводных возвышенностей Беляевского и Медведева (Японское море), включая данные по распределению полного спектра РЗЭ и иттрия с целью уточнения их генезиса.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Материалом для исследования послужили образцы железомарганцевых корок, драгированные в 25-м

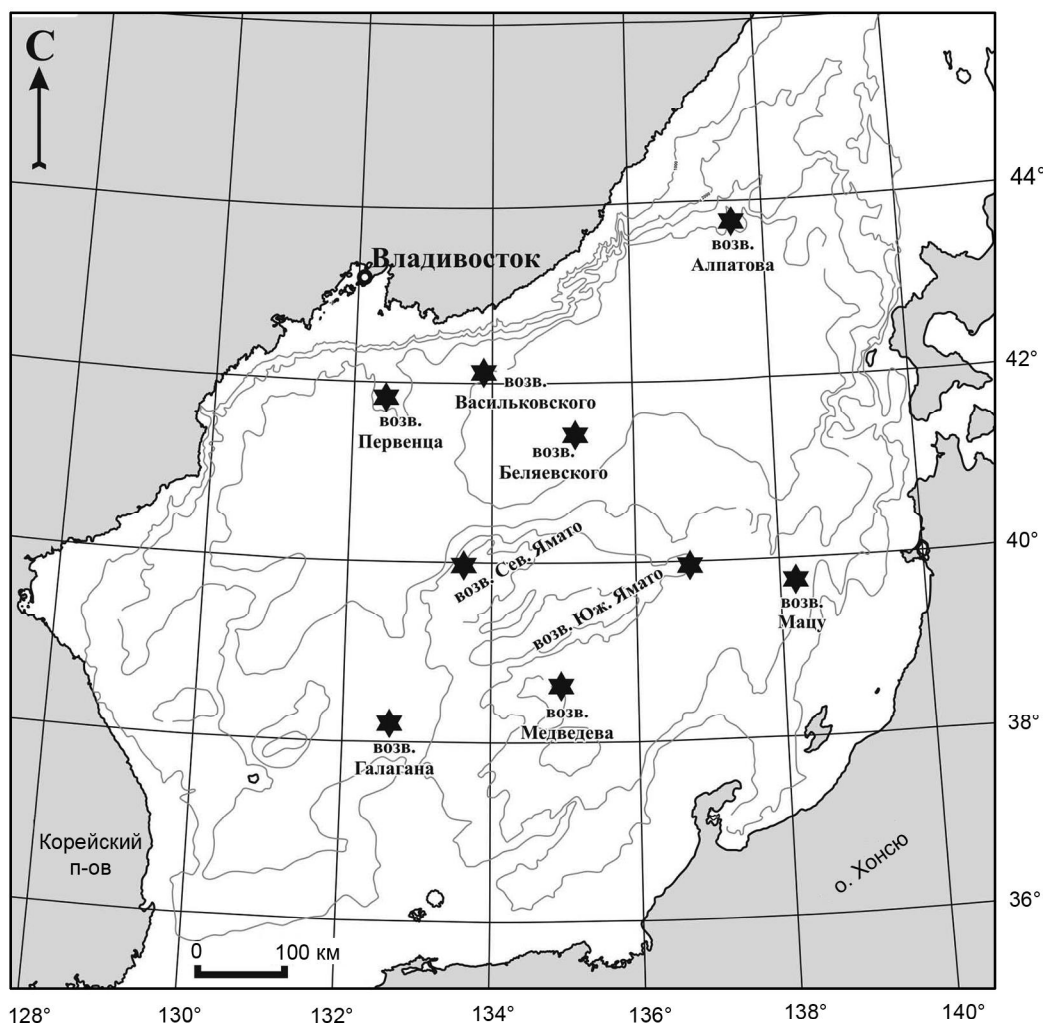


Рис. 1. Схема распространения железомарганцевых корок на подводных вулканах и возвышенностях Японского моря (по [3] с изменениями).

(25. 04–29. 06. 1976 г.) и 34-м (19. 04–29. 07. 1980 г.), а также 36-м (1980 г.) рейсах НИС «Первенец» с подводных возвышенностей Беляевского (Центральная котловина) и Медведева (котловина Хонсю) [23].

Внутреннее строение Fe-Mn корок изучено в полированных аншлифах в отраженном свете. Исследование структур выполнялось с помощью сканирующего электронного микроскопа LEO-430. Для диагностики минералов использовался метод порошковой дифрактометрии. Рентгенодифрактометрическая съемка проводилась на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2 с монохроматизированным медным излучением в диапазоне углов от 1° до 70° . Ускоряющее напряжение 30 kV. Ток трубки 14 mA. Скорость съемки 1 град/мин. Образцы истирались в яшмовой ступке и снимались в воздушно-сухом состоянии, а также после прогрева при 105° в течение двух часов.

Химический состав изучался рядом методов. С помощью ICP-MS и ICP-OES определялись концентрации большинства элементов, таких как Al, Ca, Mn, Fe, Mg, Ti, Be, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Ba, Pb, Th, U, Mo и PЗЭ. Представленные для анализа пробы высушивались при 105°C до постоянного веса. Навеску анализируемого образца (0.03 г) помещали в стеклоуглеродный тигель, добавляли смесь концентрированных кислот HF, HNO₃, HClO₄ в отношении 3:5:1 и упаривали до влажных солей, повторно проводили обработку кислотами HNO₃ и HClO₄ в отношении 1:0.5, упаривали до влажных солей. После упаривания проводили последовательно обработку деионизированной водой и концентрированной HNO₃, каждый раз упаривая до влажных солей. Из проб в процессе пробоподготовки выделяется оксид Mn(IV). Его восстановление проводили 1–2 мл 30 % H₂O₂ в среде 10 мл 26 % HNO₃ при нагревании. Затем пробы переносили в полипропилен-

новые мерные колбы объемом 50 мл и доводили до метки деионизированной водой [40]. Правильность применяемой аналитической методики контролировалась по стандартным образцам океанических отложений СДО-4 и СДО-6 (железомарганцевые конкреции).

Определение кремния проводилось гравиметрическим методом после сплавления навески пробы с безводным карбонатом натрия из навески 0.1 г.

Установление концентрации фосфора выполнялось фотометрическим методом после разложения в смеси кислот HF и HNO₃ по окраске фосфорнованадиевомолибденовой гетерополикислоты из навески 0.1 г.

Натрий и калий определялись методом атомной абсорбции на атомно-абсорбционном спектрометре. Образцы проб весом 0.01–0.012 г разлагались в смеси кислот HF и HClO₄ [27].

Определение ППП (потери при прокаливании) проводилось гравиметрическим методом [38].

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Подводные возвышенности Беляевского и Медведева имеют максимальные высоты 1300 м и 1900 м над дном Центральной и Хонсю котловин, соответственно. Это небольшие, конусообразные, сложно-построенные вулканические сооружения, сложенные среднемиоцен-плиоценовыми базальтами [12, 13, 41].

Изучение вулканических построек дна океана показало, что наиболее активно поствулканическая деятельность проявляется в привершинных областях этих структур [62]. Анализ данных драгирования [23] и геологического строения подводных возвышенностей Беляевского и Медведева показал, что ЖМО локализируются на привершинных участках (рис. 2).

Морфология

Образцы железомарганцевых корок с подводных возвышенностей Беляевского и Медведева – хрупкие рудные образования смоляно-черного цвета, с сильным металлическим или матовым блеском на изломе. Мощность корок изменяется от 2 до 7 см. Нижние слои более массивные. В подошве таких корок в углублениях и ямках, чередующихся с небольшими по высоте выступами, располагаются желтовато-серые выделения рыхлой глины. На подводной возвышенности Беляевского установлены ранее не изученные корки, где нижние части образцов характеризуются обломочной текстурой. В сущности, это Mn-рудная брекчия, заполняющий материал которой также выполнен рудным веществом. Кроме того, в матрице отмечены единичные железомарганцевые микроконкреции (рис. 3) с характерной тонкой концентрически-слоистой структурой. Обломочная часть занимает около 80 %. Верхние части образцов характеризуются крупносло-

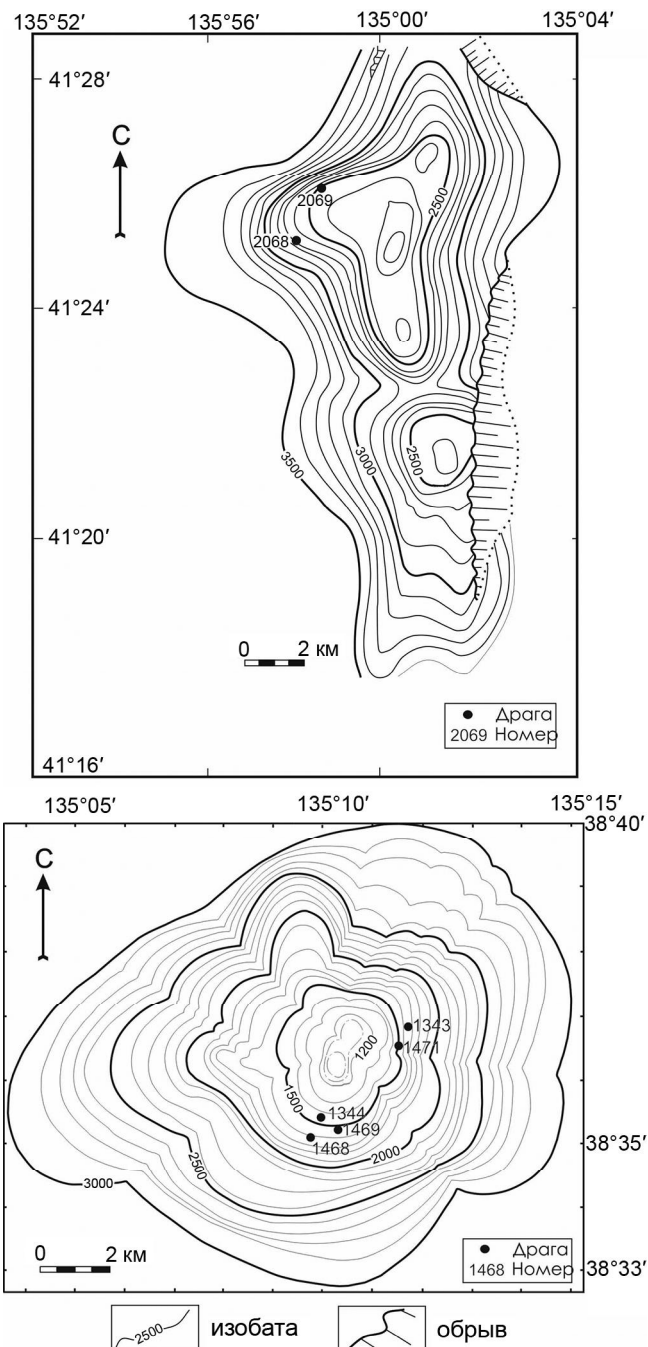


Рис. 2. Батиметрические карты подводных вулканов Беляевского (А) и Медведева (Б) (составили И.И. Берснев, А.И. Свининников и К.И. Сигова, ТОИ ДВО РАН) и положение станций драгирования с Fe-Mn корками.

истой текстурой. Здесь наблюдается чередование слоев, различных по цвету: от серого, стально-серого до черного. Слои повторяют (конформны) поверхность нижних частей корок.

В ассоциации с жерловыми брекчиями подняты образцы, сложенные нонтронитом, сцементирован-

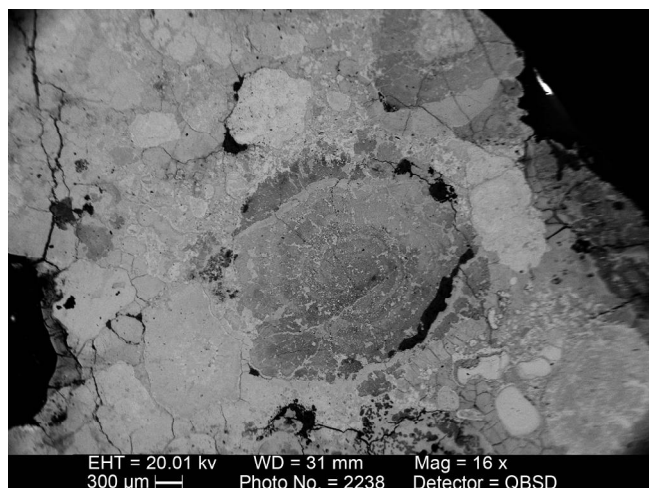


Рис. 3. Микроконкреции в железомарганцевом матрице.

ным марганцеворудным веществом. Таким образом, при морфологическом изучении образцов корок было установлено сходство образцов по основным характеристикам, что свидетельствует в пользу единого процесса их образования.

При исследовании в сканирующем электронном микроскопе были выявлены структуры, наиболее часто встречающиеся в основной массе железомарганцевых корок (рис. 4). При больших увеличениях в рудной массе наблюдается пористое, а также ячеистое строение. Размер пор колеблется в пределах от долей до нескольких микрон. На фоне основной колломорфной массы обнаружены участки с петельчатым или сетчатым строением рудного вещества. Отдельные участки характеризуются глобулярным строением, где размер глобул колеблется в пределах 20–300 мкм. Поверхность глобул бывает гладкой, шероховатой и бугорчатой. Некоторые глобулы диаметром порядка 20–40 мкм состоят из мелких глобул диаметром около 5 мкм. Поверхность отдельных глобул покрыта сетью трещин, возможно, за счет процессов дегидратации.

Не исключено, что некоторые особенности внутреннего строения рудного вещества корок обусловлены его вторичным преобразованием в процессе дегидратации при хранении проб, которые в натуральном виде характеризуются широкими вариациями влажности (до 40 %), плотности и пористости, что было установлено для гидрогенных океанских Fe-Mn корок гайотов [28].

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 имеет, видимо, обломочное происхождение.

Изучение аншлифов показало, что распределение основных рудных агрегатов весьма сложное. Наблюдаются переходы одного в другой. Характерна колломорфная структура основной массы, а также встречаются натечные формы чередующихся слоев минералов. Ажурные слои начинаются агрегатом с минимальной отражательной способностью (20 %), затем постепенно сменяются слоем, характеризующимся более высокой отражательной способностью (25 %). Выше происходит резкая смена агрегатов. Затем все повторяется вновь. Однако толщина слоев с каждым разом возрастает. Там, где мощность их достаточно большая, видны створки диатомовых водорослей и их детрит (рис. 5).

Минеральный состав

Проведенные рентгенофазовые исследования образцов, показали, что рудные минералы, слагающие железомарганцевые корки с подводных возвышенностей Беляевского и Медведева, представлены бернесситом, тодорокитом и незначительным количеством вернадита (табл. 1). Это согласуется с ранее проведенными исследованиями [8, 33, 34, 37, 45]. Нерудные минералы представлены кварцем, полевым шпатом, нонтронитом (табл. 1).

На рис. 6 видно, что размеры лезвиеподобных кристаллов тодорокита составляют 120–150 мкм. Такие величины характерны для гидротермальных железомарганцевых корок с подводных вулканов остров-

Таблица 1. Минеральный состав железомарганцевых корок подводных возвышенностей Беляевского и Медведева.

Номер	Минерал
Подводная возв. Беляевского	
2069/2-П7	Барит (+), кварц (+++), тодорокит (++) бернессит (+)
2069/2-П6-2	Барит (+), тодорокит (+), бернессит(++)
2069/2-15-1	Тодорокит (++) , пирролюзит (+)
2069/2-15-2	Тодорокит (+), пирролюзит (+)
2069-2-2	Кварц (+), плагиоклаз (+), тодорокит (++) , бернессит (+)
Подводная возв. Медведева	
1945	Тодорокит (+), пирролюзит (++)
1945-А	Бернессит (++) , плагиоклаз (+)
1945-1	Тодорокит (++) , пирролюзит (следы)
1945-2	Тодорокит
1945/4	Плагиоклаз (+), кварц (+), нонтронит (++)
1945-6	пирролюзит
1344/16	тодорокит

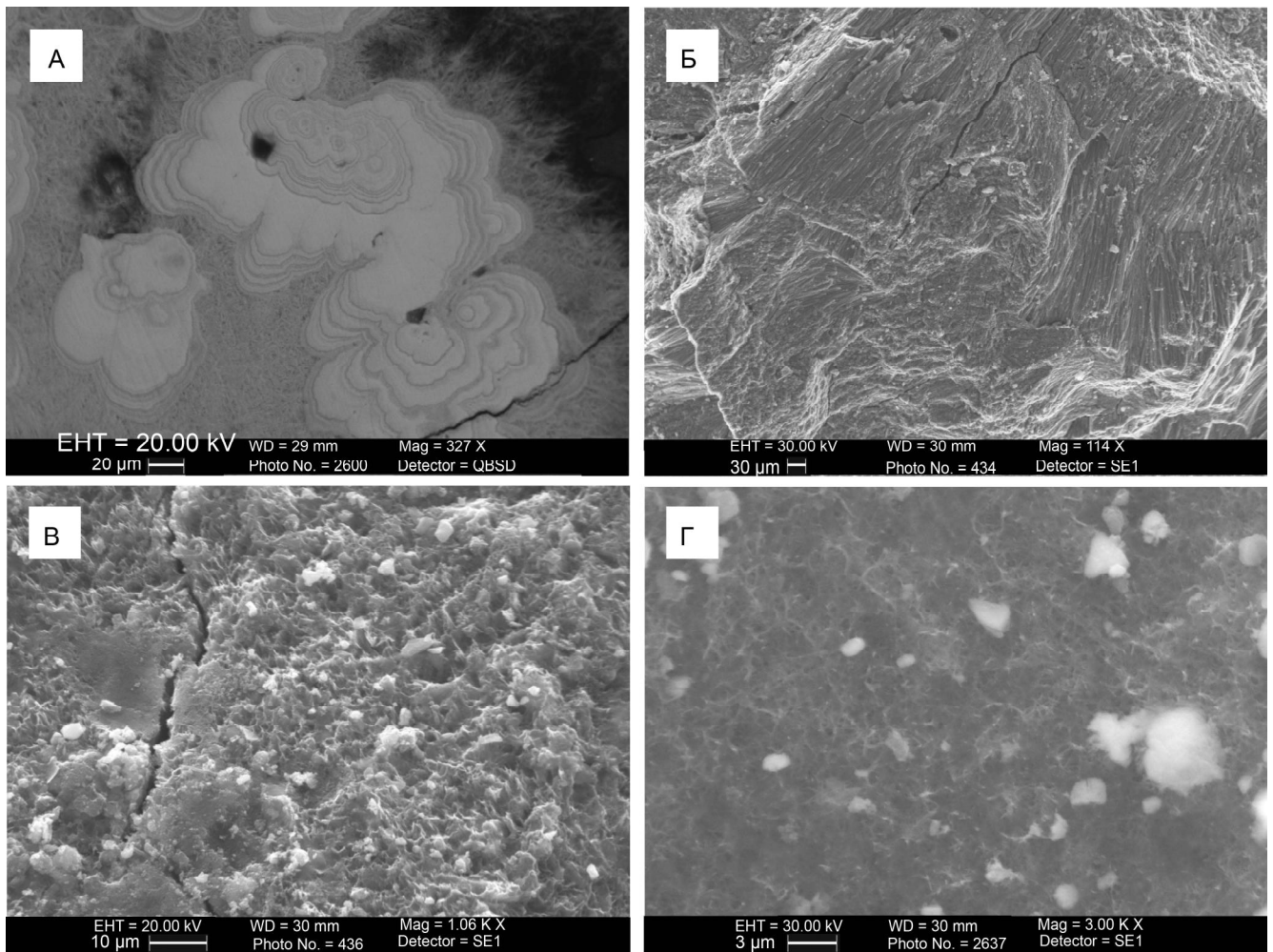


Рис. 4. Структуры железомарганцевых корок: а – колодорфная, б – волокнистая, в – ячеистая, г – сетчатая.

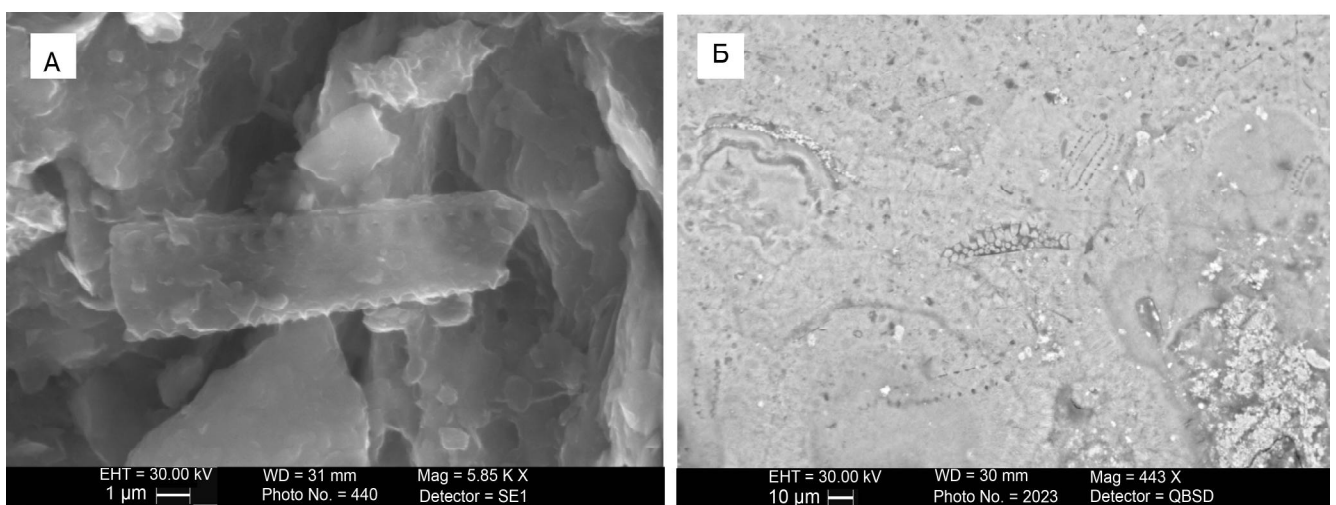


Рис. 5. Остатки створок диатомовых водорослей: а – скол, б – аншлиф.

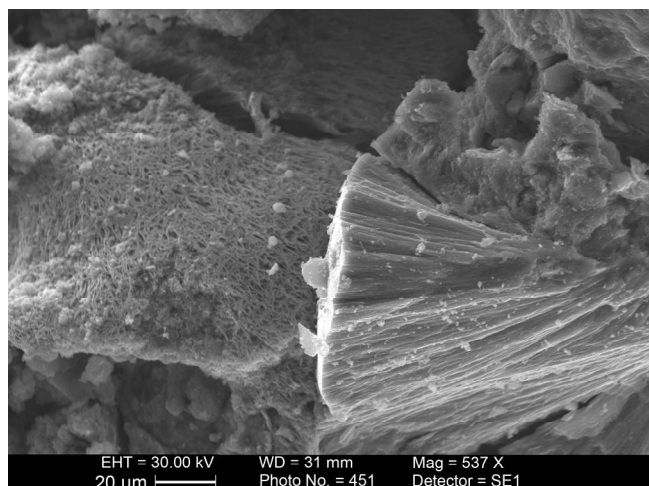


Рис. 6. Лезвиеподобные кристаллы тодорокита.

ных дуг, где они на 2–3 порядка превышают размеры кристаллов тодорокита, изученных в седиментационных и диагенетических железомарганцевых корках и конкрециях Тихого океана [74].

Такую же тодорокит-бернесситовую ассоциацию имеют гидротермальные корки Галапагосского поднятия [26, 69, 72], хребта Эксплорер [55], рудного поля ТАГ [73], островодужной системы Тонга-Кермадек [29, 70], рифта Таджура [16] и др. В минеральном составе ЖМО перечисленных выше районов установлено преобладание тодорокита либо бернессита. Эта закономерность наблюдается и в Fe-Mn корках подводных возвышенностей Беляевского и Медведева. Бернессит редок в обогащенных марганцем океанических Fe-Mn конкрециях. Он не образует в них больших скоплений и является главным образом результатом старения рудного вещества, первоначально сложеного бузеритом-I [42]. Тодорокит в седиментационно-диагенетических конкрециях встречается редко [44].

Одним из типичных минералов для гидротермальных железомарганцевых корок является пиролюзит, а в корках Индийского океана он преобладает [35]. Также этот минерал был обнаружен в окраинно-морских гидротермальных ЖМО [74]. В железомарганцевых корках подводной возвышенности Медведева установлен хорошо окристаллизованный пиролюзит (рис. 7) [65].

Результаты изучения минерального состава железомарганцевых корок Японского моря показывают, что они сложены минералами, характерными для гидротермальных Fe-Mn корок Мирового океана.

Валовый химический состав

Считается, что источником гидротермальных железомарганцевых корок являются взвешенные ок-

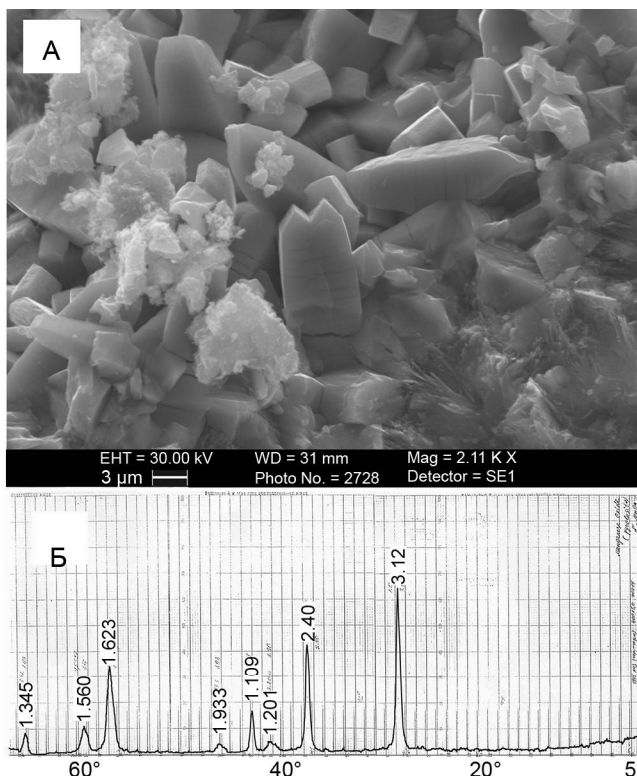


Рис. 7. Кристаллическая структура (А) и дифрактограмма (Б) пиролюзита.

сигидроксиды Fe и Mn, поступающие в гидротермальном флюиде в придонную океанскую воду из плюмов [20, 53, 68]. Быстрорастущие (1–2 мм за 1000 лет) [52] марганцевые корки располагаются обычно на незначительном удалении от выходов гидротермальных источников [10, 20, 67 и др.]. Обычно они концентрируют Mn свыше 50 %, но одновременно с этим обеднены РЗЭ и микроэлементами [2, 32, 45, 65–67].

Содержание макроэлементов, концентрации Co, Ni, Zn, Cu и других микроэлементов, а также отношение Mn/Fe в железомарганцевых корках подводных возвышенностей Беляевского и Медведева даны в табл. 2. Количество марганца изменяется от 37.9 до 56.3 %, железа – от 0.08 до 6.3 %, в среднем составляет 49.2 % и 2.4 %, соответственно. Железомарганцевые корки с высоким содержанием железа в Японском море (хр. Галагана) отмечались ранее [3]. Значительные вариации содержаний марганца и железа характерны и для Fe-Mn гидротермальных корок Тихого океана, в которых содержания Mn варьируют от 0.06 % до 51 %, а Fe – от 0.03 до 29 % [7]. Кроме того было показано, что в пределах гидротермальных плюмажей, нередко достигающих гигантских размеров, наблюдаются переменные соотношения относительно высоких концентраций растворенных и взве-

Таблица 2. Химический состав Fe-Mn корок подводных возвышенностей Беляевского и Медведова.

Элемент	Подводная возв. Беляевского										Подводная возв. Медведова				
	2069/2-П7	2069/2-15-2	2069/2-П6-2	2069-2-2	2069/2-15-1	1945-1	1945	1945-6	1945-А	1945/4	1945-2	1344/16			
	%														
Si	1.6	0.79	0.94	4.78	0.68	4.4	0.65	0.71	0.65	7.76	1.03	5.74			
Ti	0.02	0.01	0.01	0.03	0.06	0.03	0.01	0.01	0.01	0.04	0.02	0.02			
Al	0.48	0.36	0.65	1.26	0.34	1	0.29	0.28	0.36	2.53	0.49	0.43			
Fe	6.3	1.14	0.37	2.4	4	2.6	0.08	0.36	0.46	1.43	4.3	5.5			
Mn	49.5	53.2	51.8	42.5	52.9	47.9	56.3	54.9	54.3	37.9	47.7	41.9			
Mg	1.1	1	1.6	2	1.29	0.71	0.51	0.35	0.92	1.63	1.37	1.47			
Ca	0.57	0.85	1.26	2.13	1.51	0.54	0.57	0.59	1.12	1.35	1.54	0.69			
Na	1.12	1.18	1.58	3.06	2.48	0.69	0.55	0.75	1.63	3.16	2.47	1.22			
K	1.07	0.81	1.13	1.19	0.93	0.80	0.48	0.39	0.65	1.12	1.02	1.49			
P	0.06	0.06	0.06	0.04	0.02	0.06	0.07	0.08	0.06	0.02	0.03	0.04			
ппп	14.8	14.9	15.1	10.8	14.1	12.7	14	13.9	11.2	11.8	10.9	15.9			
Mn/Fe	7.8	47	140	18	13	19	665	151	117	27	11	7.6			
(Mn+Fe)/Ti	2957	5477	5093	1357	982	1687	9067	8601	5524	972	3278	2137			
	г/г														
Hg(мг/г)	281	707	292	504	1000	255	246	249	271	146	352	95			
Li	6.9	136	312	417	843	14.9	44.7	140	767	560	586	48			
Be	0.21	0.21	0.39	0.60	0.23	0.48	0.15	0.11	0.24	0.58	0.46	0.41			
Sc	1.37	0.94	1.25	2.96	1.03	2.12	0.57	0.27	0.68	3.44	1.12	1.02			
V	369	361	1624	427	266	157	131	180	162	276	407	285			
Cr	11.09	6.6	1.8	17.2	8.2	60	0.42	3.3	1.7	28.7	11.3	9.4			
Co	247	296	768	309	187	54	349	279	255	866	725	40			
Ni	1053	1176	852	545	729	85	289	225	272	595	424	136			
Cu	98	111	222	78	93	36	37	47	82	42	101	76			
Zn	247	298	206	160	243	124	65	105	128	270	488	142			
As	47	59	67	37	47	42	72	40	47	17.4	31	38			
Rb	12.5	7.2	10.3	32	10	17.8	5.5	4.2	7.7	22.1	13.1	15.2			
Sr	2177	2198	2898	1239	989	1495	1837	1668	1193	489	987	2233			
Zr	9.4	10.5	14.4	37	7.7	14.6	3.4	1.32	5.04	34.2	13.2	8.7			
Nb	1.2	0.68	1	1.9	1.09	1.7	0.41	0.28	0.59	3.2	0.94	0.71			
Mo	186	231	398	158	285	232	294	171	285	157	157	455			
Cd	1.05	1.4	4.3	2	7.5	0.57	2.1	0.78	3.3	1.7	3.2	3.2			
Ba	11942	12485	28800	8158	5493	4407	4022	3687	2260	1982	5123	9395			
Cs	0.54	0.18	0.36	1.6	0.28	1.4	0.33	0.26	0.43	0.77	0.55	0.47			
Hf	0.11	0.09	0.13	1.01	0.05	0.29	0.02	0.01	0.07	1.3	0.14	0.08			
Ta	0.07	0.04	0.05	0.14	0.06	0.13	0.04	0.03	0.05	0.84	0.06	0.04			
W	78	103	265	9.1	21	54	59	49	39	22.6	14.1	19.9			
Tl	3.5	2.9	8	3.2	3.4	0.45	1.7	1.3	1.1	0.89	4.5	13.4			
Pb	21.1	6	4.3	20.1	15.9	13.4	3	5	5.4	5.5	10.9	1.75			
Th	1.4	0.3	0.46	1.35	0.41	1.18	0.24	0.24	0.43	2.45	0.43	0.08			
U	18	15.6	7	9.2	6.4	9.1	9.8	9.7	7.6	21.3	10.7	2.9			

шенных форм Mn, Fe и других металлов [47]. Такие значительные вариации Fe и Mn в корках Японского моря отразились на величине марганцевого модуля, который изменяется в большом диапазоне – от 7.6 до 665 (табл. 2).

Алюминий и титан в изученных Fe-Mn корках Японского моря, в основном, присутствуют в следовых значениях: Al < 0.65 %; Ti < 0.06 %, что характерно для гидротермальных образований [9]. Однако в двух образцах 2069-2-2 и 1945/4 содержание Al равно 1.26 % и 2.5 %, соответственно. Причем именно в этих двух пробах было зафиксировано присутствие плагиоклаза (табл.1). В железомарганцевых корках, формировавшихся при существенном участии гидrogenных факторов, содержание этих элементов заметно возрастает: Al – 1.13 % (среднее из 1319 анализов) с максимальным значением 2.32 %, Ti – 0.97 (среднее из 2337 анализов) [24]. Железомарганцево-титановый модуль (Mn+Fe)/Ti гидrogenных железомарганцевых корок и конкреций варьирует от 26 до 75, а в существенно гидротермальных образованиях он более 100 [11]. Средние значения этого модуля для железомарганцевых корок подводных возвышенностей Беляевского и Медведева равны 3173 и 4467, соответственно.

Сумма Ni, Cu и Co в изученных образованиях составляет в среднем 981 г/т, где содержание Ni изменяется в пределах от 85 до 1176 г/т, Cu – от 36 до 222 г/т, Co – от 40 до 866 г/т (табл. 2). В гидротермальных Mn корках «горячих» точек, на примере Гавайских островов, концентрации Ni составляют, в среднем, 1377 г/т, Cu – 72 г/т, Co – 283 г/т [57]; для корок островодужных систем значения их равны: Ni – 310 г/т, Cu – 120 г/т, Co – 33 г/т [70]; в низкотемпературных Mn образованиях центральной части Тихого океана содержания этих элементов достигают: Ni – 4800 г/т; Cu – 3100 г/т, Co – 35 г/т и, кроме того, в корках поля ТАГ – Ni до 180 г/т, Cu до 2620 г/т, Co до 50 г/т [67]. Гидrogenные железомарганцевые корки, например Тихого океана, характеризуются более высоким значением суммы этих цветных металлов, в среднем, до 14 000 г/т [1].

На диаграмме Э. Бонатти (Fe-Mn-(Ni+Cu+Co)×10) [51] исследованные образцы корок Японского моря занимают область в поле гидротермальных образований (рис. 8). Здесь, как упоминалось ранее [31], помимо явно гидротермальных образований из различных областей расположены составы Fe-Mn отложений Балтийского, Охотского, Лаптевых и Черного морей, а также пресноводного озера Пунус-Ярви. Таким образом, соотношение основных рудных металлов в Fe-Mn корках окраинных морей не дают однозначного ответа об их происхождении [6].



Рис. 8. Составы Fe-Mn корок на треугольной диаграмме (Ni+Cu+Co)/Fe/Mn [51].

1 – Fe-Mn корки подводной возвышенности Беляевского, 2 – Fe-Mn корки подводной возвышенности Медведева.

Концентрации молибдена в Fe-Mn корках подводных возвышенностей Беляевского и Медведева составляют в среднем 252 и 250 г/т, соответственно, с наибольшим значением 455 г/т (табл. 2). Максимальные содержания Mo – 2100 г/т – установлены для Fe-Mn корок, которые были сформированы в результате поствулканической гидротермальной деятельности в островодужных системах [70].

Высокое содержание Sr в Fe-Mn корках подводной возвышенностей Беляевского и Медведева (табл. 2) связано, скорее всего, с наличием барита (рис. 9) в микротрещинах рудной фазы корок. Это согласуется с наблюдениями Н.В. Астаховой [5].

Барий в Fe-Mn корках Японского моря содержится в пределах от 1982 до 28800 г/т (табл. 2), в среднем 8146 г/т. Величина отношения Ba/Ti, в среднем 62, интерпретируется как свидетельство гидротермального накопления [9, 58], для гидrogenных корок Мирового океана среднее значение Ba/Ti составляет 0.14 [24]. Максимальное известное количество бария в корках Японского моря составляет 3.68 % [65]. В гидротермальных корках «горячих» точек содержание Ba достигает 933 г/т [61]; в Mn образованиях островодужных вулканов концентрация Ba составляет 1733 г/т [56], срединно-океанических хребтов – 2400 г/т [75]; в Mn рудах остаточных дуг и в низкотемпературных Mn накоплениях центральной части Тихого океана количество Ba достигает 4610 г/т и 7020 г/т, соответственно [75]. Однако известно, что высокие содержа-

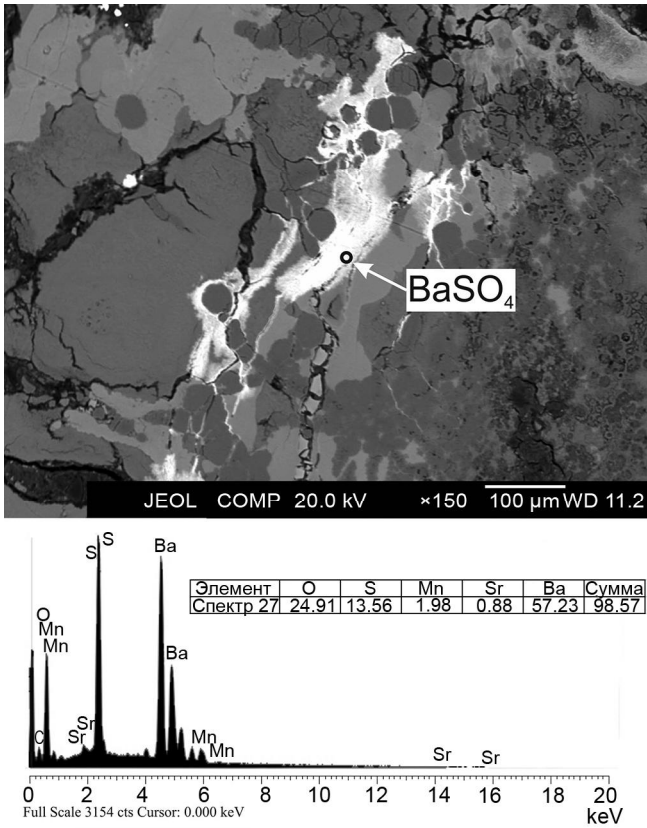


Рис. 9. Выделения барита в железомарганцевых корках подводной возвышенности Беляевского (обр. 2069/2).

ния Ba в морских осадках связаны и с зонами высокой биологической продуктивности [9].

Основным источником тория для различных морских образований служит морская вода [14]. Это отражается в максимальных концентрациях Th в гидротермальных Fe-Mn корках и конкрециях, с низкими скоростями роста [19]. Содержание Th в Fe-Mn корках подводной возвышенности Беляевского составляет в среднем 0.79 г/т, Медведева – 0.72 г/т. Такие содержания прослеживаются в Fe-Mn корках гидротермально-осадочного генезиса [32]. Содержание тория в металлоносных осадках Восточно-Тихоокеанского поднятия (ВТП) монотонно возрастает от осевой части к флангам [14]. Этот факт указывает на подчиненное значение эндогенной поставки тория в металлоносные осадки, имеющие гидротермальный генезис. Гидротермальные образования характеризуются более высокими содержаниями тория, достигающими первых сотен г/т [60].

К числу элементов, дающих повышенные концентрации в гидротермальных корках, относится литий [7, 59]. Его содержание в изученных корках колеблется в пределах 6.9–843 г/т, в среднем 585 г/т (табл. 2). Повышенные концентрации этого элемента

(до 790 г/т) отмечались ранее в железомарганцевых образованиях Японского моря [37]. Такие величины Li характерны для железомарганцевых корок, образовавшихся в результате гидротермальной деятельности. Так для гидротермальных корок Тихого океана количество его достигает 1500 г/т [7], а среднее содержание по Мировому океану – 800 г/т [24]. Для низкотемпературных Mn корок островных дуг количество Li достигает 530 г/т [75].

Анализ литературных данных показал, что геохимия рубидия при железомарганцевом рудогенезе неизвестна. В низкотемпературных гидротермах количество Rb возрастает примерно в 10 раз по сравнению с содержанием в морской воде, в высокотемпературных – в 20 раз [18]. Известно, что при миграции через мощную толщу осадков концентрация Rb во флюиде возрастает в 2–20 раз по отношению к флюиду, не проходящему через осадки [18]. Это, скорее всего, связано с выщелачиванием кислым флюидом Rb из глинистых минералов, основных концентраторов Rb в морской среде. Количество его в Fe-Mn корках подводных возвышенностей Беляевского и Медведева изменяется от 3.4 до 34.2 г/т (табл. 2). Не наблюдается корреляции рубидия с повышенными содержаниями лития и других элементов, характерными для гидротермальных источников. Возможно, содержание рубидия в гидротермальном флюиде регулировалось базальтоидами, слагающими подводные вулканы Беляевского и Медведева, без участия осадочных пород. Этот вопрос требует дальнейших исследований.

Повышенные концентрации ванадия в Fe-Mn корках Японского моря относительно его среднего содержания в гидротермальных корках Мирового океана (табл. 3) возникают, возможно, за счет повышенных концентраций этого элемента в базальтах, слагающих подводные возвышенности Беляевского и Медведева [41]. Распределение ртути в изучаемых корках рассмотрено в работе П.Е. Михайлика с соавторами [30].

Концентрации РЗЭ и иттрия (REY) (иттрий рассматривается как геохимический двойник РЗЭ и на диаграммах ставится в ряд лантаноидов между Dy и Ho, согласно близости величин их ионных радиусов ($\text{Ho}^{3+} - 0.901\text{\AA}$; $\text{Y}^{3+} - 0.900\text{\AA}$) и электроотрицательности ($\text{Ho}^{3+} - 1.10$; $\text{Y}^{3+} - 1.11$) [48]), а также величины цериевой, иттриевой аномалий и отношения $\text{La}_{\text{н}}/\text{Sm}_{\text{н}}$, $\text{Dy}_{\text{н}}/\text{Yb}_{\text{н}}$ в железомарганцевых корках Японского моря приведены в таблице 3. Сумма REY меняется в пределах 32 – 91 г/т. Нормализованные на хондрит содержания редкоземельных элементов и иттрия характеризуются обогащением легкими REY с отношением $\text{La}_{\text{н}}/\text{Sm}_{\text{н}}$ 2.6–5.6 и $\text{Dy}_{\text{н}}/\text{Yb}_{\text{н}}$ 0.7–1.2. Корки характеризуются наличием как положительной, так и отрицательной цериевой аномалии ($\text{Ce}^* = \text{Ce}_{\text{н}} / 10^{(0.5\text{lgLa}_{\text{н}} + 0.5\text{lgPr}_{\text{н}})}$) по [54])

Таблица 3. Концентрации (г/т) РЗЭ и Y в железомарганцевых корках подводных возвышенностей Беляевского и Медведова (Японское море).

Элемент	Подводная возв. Беляевского										Подводная возв. Медведова					
	2069/2-П7	2069/2-15-2	2069/2-П6-2	2069-2-2	2069/2-15-1	1945-1	1945	1945-6	1945-А	1945/4	1945-2	1344/16				
Y	8.8	11.8	21.9	11.1	14.8	19.9	9.2	9.4	17.7	8.3	12.7	21.8				
La	9.9	11.9	11.2	8.5	14.1	10.1	4.7	4.9	12.9	7.1	11.8	13				
Ce	48.3	29.9	18.4	18.6	20.3	23.6	7.9	7.1	17	17	38	6.4				
Pr	2.6	2.9	1.9	1.7	2.7	2.3	1.03	0.95	2.3	1.4	2.4	1.9				
Nd	10.5	13.1	8.5	7	11.7	9.6	4.4	4.2	9.5	5.7	9.4	8.1				
Sm	2.2	2.9	1.7	1.4	2.3	2	0.85	0.83	1.7	1	1.9	1.5				
Eu	0.58	0.71	0.50	0.33	0.61	0.47	0.23	0.20	0.42	0.30	0.50	0.43				
Gd	2.3	3.1	2.3	1.5	2.9	2.2	1	1.1	2.1	1.2	2.2	2.2				
Tb	0.42	0.51	0.36	0.24	0.43	0.38	0.15	0.17	0.36	0.19	0.43	0.34				
Dy	2.4	3	2.4	1.4	2.8	2.7	0.97	1.2	2.4	1.2	2.7	2.4				
Ho	0.45	0.60	0.54	0.30	0.54	0.60	0.22	0.27	0.52	0.28	0.59	0.61				
Er	1.2	1.7	1.7	0.96	1.7	2.1	0.71	0.92	1.7	0.92	1.9	1.9				
Tm	0.19	0.23	0.25	0.12	0.21	0.33	0.11	0.14	0.26	0.13	0.30	0.27				
Yb	1.3	1.6	1.8	0.87	1.5	2.3	0.8	1	1.8	1	2.2	1.7				
Lu	0.17	0.21	0.27	0.13	0.21	0.39	0.12	0.17	0.29	0.16	0.34	0.27				
ΣРЗИ	91	84	74	54	77	79	32	32	71	46	87	63				
Ce*	2.21	1.16	0.90	1.11	0.76	1.12	0.83	0.75	0.72	1.22	1.66	0.29				
Y/Ho	19	20	41	37	27	33	41	35	34	30	22	36				
La _n /Sm _n	2.8	2.6	4.1	3.9	3.9	3.2	3.5	3.7	4.7	4.5	3.9	5.6				
Dy _n /Yb _n	1.2	1.2	0.9	1.1	1.2	0.7	0.8	0.7	0.8	0.8	0.8	0.9				

г/т

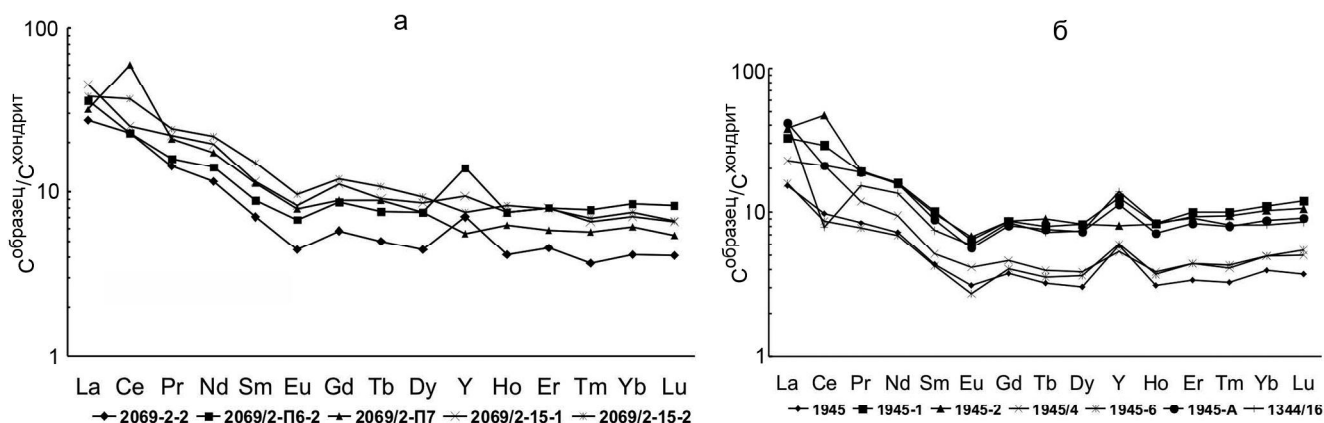


Рис. 10. Распределение хондрит-нормализованных редкоземельных элементов и иттрия в железомарганцевых корках Японского моря: а – Fe-Mn корки подводной возвышенности Беляевского; б – Fe-Mn корки подводной возвышенности Медведева. $C_{\text{хондрит}}$ – по [71].

со значениями, изменяющимися от 0.29 до 2.21, что согласуется с данными работы [8]. Во всех образцах присутствует отрицательная европиевая аномалия (рис. 10), а отношение Y/No меняется в пределах от 19 до 41.

Количество и распределение REY в разных генетических типах Fe-Mn образований отличаются. Гидрогенные Fe-Mn корки характеризуются высокими содержаниями REY (сумма REY до 3000 г/т [20]), в особенности церия (положительная цериевая аномалия), концентрации которого достигают 2200 г/т в Fe-Mn корках островов Лайн (Тихий океан) [46]. Общее содержание REY в Fe-Mn конкрециях пелагиали океана может превышать их концентрацию во вмещающем осадке, а может быть ниже. Так в прилегающих к ВТП котловинах (Гватемальская, Перуанская, Северо-Восточная и Южная) были обнаружены железомарганцевые конкреции с отрицательной цериевой аномалией и составом REY, подобным составу REY, растворенных в морской воде [20]. Гидротермальные железомарганцевые корки характеризуются низкими концентрациями REY (сумма REY до 100 г/т [21, 54, 67, 75]).

Гидротермальная деятельность в океане носит импульсный характер, причем продолжительность этапов ее активизации гораздо меньше по сравнению с периодами затухания [25]. Вследствие этого накопление РЗЭ и Y в Fe-Mn корках, формирующихся в районе с активной флюидодинамикой, протекает неравномерно. Во время отсутствия гидротермальной активности рост Fe-Mn корок осуществляется только за счет гидрогенной поставки вещества. В результате формируются слои с высоким содержанием РЗЭ и иттрия, а также других микроэлементов, что в свою

очередь накладывает отпечаток на составе REY при валовом химическом анализе образцов.

Основная характеристика гидротермальных железомарганцевых корок – наличие отрицательной (< 1) Ce аномалии [20, 24, 48, 50, 54, 63, 64, 67]. Значения величины цериевой аномалии больше единицы, скорее всего, характеризуют слои железомарганцевых корок, которые формировались при гидрогенном процессе. Графики распределения REY (рис. 10) показывают неоднородность их состава в пределах одной станции драгирования, что указывает на смешанный гидротермально-гидрогенный генезис исследуемых образцов Fe-Mn корок.

Одной из черт гидротермальных железомарганцевых корок является положительная иттриевая аномалия, которая рассчитывается отношением Y/No . Если это значение больше 28, аномалия считается положительная, при меньших значениях – отрицательная [48]. В исследуемых образцах величины отношения меняются в пределах от 19 до 41. Часть образцов попадает в интервал 17–25, который соответствует гидрогенным коркам [21]. Этот факт в сумме с вышеизложенными результатами свидетельствуют о том, что в период роста преимущественно гидротермальных корок существенное влияние на формирование REY оказывает гидрогенная составляющая.

Таким образом, железомарганцевые корки подводных возвышенностей Беляевского и Медведева по концентрациям железа, марганца и основных микроэлементов относятся к гидротермальным образованиям. Распределение редкоземельных элементов и иттрия указывает на значительное влияние гидрогенного процесса, участвующего в формировании валового химического состава.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования железомарганцевых корок Японского моря и анализ литературных данных позволяет сделать следующие выводы.

Железомарганцевые корки в Японском море приурочены к вулканическим постройкам. Они были драгированы только с привершинных участков (близкальдерных) этих сооружений.

Детальное изучение текстурно-структурных особенностей железомарганцевых корок с подводных возвышенностей Беляевского и Медведева показывает близость их строения, что указывает на единый процесс формирования. Наличие крупнослоистой текстуры в япономорских Fe-Mn корках является признаком, отличающим их от окраинноморских гидротермальных Fe-Mn корок. Установлен ранее неизвестный морфотип ЖМО – Mn-рудная брекчия.

Минеральный состав Fe-Mn корок подводных возвышенностей Беляевского и Медведева представлен, главным образом, тодорокит-бернесситовой ассоциацией. Такой минеральный состав отмечен в марганцевых образованиях различных обстановок гидротермального рудонакопления. Впервые для дальневосточных окраинных морей в них был определен хорошо окристаллизованный пиролюзит.

Особенности химического состава, а также низкая сумма редкоземельных элементов и иттрия (32–91 г/т) железомарганцевых корок Японского моря указывают на их гидротермально-осадочную природу. Однако распределение нормализованных REY свидетельствует об активном участии гидротермальных процессов (наличие положительной цериевой аномалии) при формировании железомарганцевых корок подводных вулканов Беляевского и Медведева.

Таким образом, железомарганцевые корки подводных возвышенностей Беляевского и Медведева по условиям геологического залегания, морфологии, минеральному составу, концентрации железа, марганца и основных микроэлементов относятся к гидротермально-осадочным образованиям. Однако по данным распределения редкоземельных элементов и иттрия, формирование их валового химического состава происходило под влиянием гидротермального процесса. Степень его участия в течение роста корок и аномальное поведение R3Э и Y требует отдельных специальных исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума ДВО РАН (проекты 12-I-П23-01 и 12-III-A-08-152).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андреев С.И. Металлогения железомарганцевых образований Тихого океана. СПб.: Недра, 1994. 191 с.
2. Аникеева Л.И., Гавриленко Г.М., Рашидов В.А. и др. 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.
3. 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.
4. Астахова Н.В. Аутигенные образования в позднекайнозойских окраинных морях Востока Азии. Владивосток.: Дальнаука, 2007. 242 с.
5. Астахова Н.В. Благородные, редкоземельные и цветные металлы в железомарганцевых корках подводных вулканов Японского моря // Докл. РАН. 2008. Т. 422, № 4. С. 522–527.
6. Базилевская Е.С. Океанская среда и освоение железомарганцевых руд океанского дна // Докл. РАН. 2009. Т. 429, № 3. С. 355–358.
7. Батулин Г.Н. Руды океана. М.: Наука, 1993. 303 с.
8. Батулин Г.Н. Геохимия гидротермальных железомарганцевых корок Японского моря // Докл. РАН. 2012. Т. 445, № 2. С. 179–184.
9. Варенцов И.М., Дриц В.А., Горшков А.И. и др. Процессы формирования Mn-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.
10. Варенцов И.М., Дриц В.А., Горшков А.И. К модели формирования Mn-Fe-корок и конкреций океана: минералогия, геохимия главных и рассеянных элементов, генезис, подводная гора Безымянная-«640», Атлантика // Литология и полез. ископаемые. 1990. № 4. С. 3–17.
11. Гайоты Западной Пацифики и их рудоносность / Ю.Г. Волохин, М.Е. Мельников, Э.Л. Школьник и др. М.: Наука, 1995. 368 с.
12. Геология дна Японского моря / И.И. Берсенев и др. Владивосток.: ДВНЦ АН СССР, 1987. 139 с.
13. Геология и основные типы горных пород дна Японского моря / Е.П. Леликов, И.Б. Цой, Н.Г. Ващенко и др. Владивосток.: Дальнаука, 2006. 93 с.
14. Геохимия элементов-гидролизатов. М.: Наука. 1980. 240 с.
15. Гершанович Д.Е. Особенности современного глубоководного осадкообразования в северной половине Японского моря // Метеорология и гидрология. 1951. № 11. С. 11–15.
16. Горшков А.И., Богданова О.А., Сивцов А.В. Петрография и минералогия рудных образований рифта Таджура // Геология рифта Таджура. М.: Наука, 1987. С. 299–306.
17. Грамм-Осипов Л.М., Репечка М.А. Марганцевые корки на дне Японского моря // Океанология. 1975. Т. 15, № 4. С. 672–674.
18. Гурвич Е.Г. Металлоносные осадки Мирового океана. М.: Науч. мир, 1998. 340 с.
19. Дубинин А.В. Свальнов В.Н. Геохимия марганцеворудного процесса в океане по данным изучения редкоземельных элементов // Литология и полез. ископаемые. 2003. № 2. С. 1–11.
20. Дубинин А.В. Геохимия редкоземельных элементов в океане. М.: Наука, 2006. 360 с.

1. Андреев С.И. Металлогения железомарганцевых образова-

21. Дубинин А.В., Успенская Т.Ю., Гавриленко Г.М. и др. Геохимия и проблемы генезиса железомарганцевых образований островных дуг западной части Тихого океана // Геохимия. 2008. № 12. С. 1208–1303.
22. Евланов Ю.Б., Коновалов П.В., Маркевич П.В. и др. 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.
23. Каталог станций драгирования дна Японского моря / Препринт. Владивосток: ТОИ ДВО РАН, 1993. 43 с.
24. Кобальтбогатые руды Мирового океана. СПб.: ВНИИОкеангеология, 2002. 167 с.
25. Кузнецов В.Ю., Черкашев Г.А., Бельтнев В.Е. и др. $^{230}\text{Th}/\text{U}$ – датирование сульфидных руд океана: методические возможности, результаты измерений и перспективы использования // Докл. РАН. 2007. Т. 416, № 5. С. 666–669.
26. Лазур Ю.М., Варенцов И.М., Ермилов В.В. Рассеянная Mn-Fe-Ti-Cu-Zn-минерализация в гидротермальных и пелагических осадках зоны Галапагосского рифта (70-й рейс бурового судна «Гломар Челленджер») // Геохимия. 1986. № 2. С. 170–177.
27. Львов Б.В. Атомно-абсорбционный анализ. Л.: Госхимиздат, 1966. 392 с.
28. Мельников М.Е. Месторождения кобальтоносных марганцевых корок. Геленджик: ФГУГП ГНЦ «Южморгеология», 2005. 230 с.
29. Михайлик Е.В., Чудаев О.В., Баринов Н.Н. и др. Гидротермальные проявления железомарганцевой минерализации в хр. Тонга // Тихоокеан. геология. 1985. № 2. С. 98–100.
30. Михайлик П.Е., Ханчук А.И., Михайлик Е.В. и др. Новые данные о концентрации ртути в железомарганцевых корках подводных гор северо-западной Пацифики // Докл. РАН. 2006. Т. 447, № 5. С. 546–551.
31. Михайлик П.Е., Деркачев А.Н., Чудаев О.В. и др. Железомарганцевые корки подводных возвышенностей трога Кашеварова (Охотское море) // Тихоокеан. геология. 2009. Т. 28, № 1. С. 32–43.
32. Михайлик П.Е. Состав строение и условия формирования железомарганцевых корок Японского и Охотского морей: Автореф. дис.... канд. геол.-минер. наук. Владивосток, 2009. 22 с.
33. Можеровский А.В., Грамм-Осипов Л.М., Волкова Т.И. и др. Минералогические особенности железомарганцевых образований Японского моря // Новые данные по геологии западной части Тихого океана. Владивосток: ДВО АН СССР, 1989. С. 135–139.
34. Можеровский А.В. Аутигенные минералы мезо-кайнозойских вулканогенно-осадочных комплексов дна Японского моря: Автореф. дис.... канд. геол.-минер. наук. Владивосток, 1995. 22 с.
35. Новиков Г.В. Ионнообменные свойства рудных минералов железомарганцевых образований мирового океана: Автореф. дис.... д-ра геол.-минер. наук. М., 2007. 46 с.
36. Пущин И.К., Берснев И.И., Берснев Ю.И. и др. О находке железомарганцевых конкреций в северо-западной части Японского моря // Труды ТОИ. 1975. Т. 7. С. 94–95.
37. Скорнякова Н.С., Батурич Г.Н., Гурвич Е.Г. и др. Железомарганцевые корки и конкреции Японского моря // Докл. АН СССР. Т. 293, № 2. 1987. С. 430–434.
38. Сочеванова М.М. Ускоренный анализ осадочных горных пород с применением комплексонометрии. М.: Наука, 1969. 230 с.
39. Страхов Н.М., Штеренберг Л.Е., Калинин В.В. и др. Геохимия осадочного марганцеворудного процесса. М.: Наука, 1968. 495 с.
40. Стрекопытов С.В., Дубинин А.В. Определение Zr, Hf, Mo, W, Th в стандартных образцах океанических отложений методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой // Журн. аналит. химии. 1997. Т. 12, Вып. 12. С. 1296–1298.
41. Съедин В.Т. Особенности кайнозойского базальтоидного магматизма и вопросы происхождения Японского моря // Тихоокеан. геология. 1989. № 2. С. 30–38.
42. Успенская Т.Ю., Горшков А.И., Сивцов А.В. Минеральный состав и внутреннее строение Fe-Mn-конкреций из зоны разломов Кларион-Клиппертон // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1987. № 3. С. 91–100.
43. Штеренберг Л.Е., Антипов М.П., Деркачев А.Н. Особенности конкреционного Fe-Mn-рудобразования в современных морях // Литология и полез. ископаемые. 1984 № 1. С. 62–77.
44. Штеренберг Л.Е., Горшков А.И., Дубинина Г.А. и др. Образование тодорокита и бернессита в Fe-Mn конкрециях Черного моря // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1985. № 7. С. 94–98.
45. Штеренберг Л.Е., Александрова В.А., Габлина И.Ф. Состав и строение марганцевых корок Японского моря // Тихоокеан. геология. 1986. № 1. С. 125–128.
46. Aplin A.C., Cronan D.S. Ferromanganese oxide deposits from the central Pacific Ocean // Geoch. Cosmochim. 1985. V. 49, N 2. P. 427–436.
47. Baker E.T., Massoth G.J., Feely R.A. Cataclysmic hydrothermal venting on the Juan de Fuca Ridge // Nature. 1987. V. 329, N 6135. P. 149–151.
48. Bau M., Dulski P. Comparative study of yttrium and rare-earth elements behaviours in fluorine-rich hydrothermal fluids // Contrib. Mineral. Petrol. 1995. V. 119. P. 213–223.
49. Bau M. Controls on the fractionation of isovalent trace elements in magmatic and aqueous systems: evidence from Y/Ho, Zr/Hf, and lanthanide tetrad effect // Contrib. Mineral. Petrol. 1996. V. 123. P. 323–333.
50. 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 // Geochim. Cosmochim. 1999. V. 63, N 1. P. 67–77.
51. Bonatti E., Kreamer T., Rydell H. Classification and genesis of submarine iron manganese deposits // Ferromanganese deposits on the ocean floor. Washington: Nat Sci. Found. 1972. P. 149–165.
52. Clauer N., Stille P., Bonnot-Courtois C. et al. Nd-Sr isotopic and REE constraints on the genesis of hydrothermal manganese crusts in the Galapagos // Nature. 1984. V. 311. P. 743–745.
53. Douvill E., Bienvenu P., Charlou J.C. et al. Yttrium and rare earth elements in fluids from various deep-sea hydrothermal systems // Geochim. Cosmochim. 1999. V. 63, N 5. P. 627–643.
54. Fitzgerald C.E., Gillis K.M. Hydrothermal manganese oxide deposits from Baby Bare seamount in the Northeast Pacific Ocean // Mar. Geol. 2006. V. 225. P. 145–156.
55. Grill E.V., Chase R.L., Macdonald R.D., et al. A hydrothermal deposits from Explorer Ridge in the northeast Pacific Ocean // Earth and Planet. Sci. Lett. 1981. V. 52, N 1. P. 142–150.

56. Hein J.R., Fleishman C.L., Morgenson L.A. et al. Submarine ferromanganese deposits from the Mariana and Volcano Volcanic Arcs, West Pacific. USGS Open File Rep. 1987. P. 87–281.
57. Hein J.R., Gibbs A.E., Clague D.A. et al. Hydrothermal mineralization along submarine rift zones, Hawaii // *Mar. Geores. Geotech.* 1996. V. 14. P. 177–203.
58. Hein J.R., Stamatakis M.G., Dowling J.S. Trace metal-rich Quaternary hydrothermal manganese oxide and barite deposit, Milos Island, Greece / *Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy. Sec. B. // Applied Earth Science.* 2000. V. 109. P. B67–B76.
59. Hein, J.R., Koschinsky A., McIntyre B.R. Mercury- and silver-rich ferromanganese oxides, Southern California borderland: Deposit model and environmental implications // *Econom. Geol.* 2005. V. 100. P. 1151–1168.
60. Hein J.R., Conrad T.A., Frank M. et al. Copper-nickel-rich, amalgamated ferromanganese crust-nodule deposits from Shatsky Rise, NW Pacific // *Geochem. Geophys. Geosyst.* 2012. V. 13, N 10. P. 1–23.
61. Hodkinson R.K., Stoffers P., Sholten J. et al. Geochemistry of hydrothermal manganese deposits from Pitcairn Island hotspot, southeastern Pacific // *Geochim. Cosmochim.* 1994. V. 58. P. 5011–5029.
62. Kawahata H. Hydrothermal systems on the Mid-Ocean Ridge // *Mining Geol.* 1983. V. 3, N 5. P. 347–365.
63. Koschinsky A., Stascheit A., Bau M. et al. Effect of phosphatization on the geochemical and mineralogical composition of marine ferromanganese crusts // *Geochim. Cosmochim.* 1997. V. 61, N 19. P. 4079–4094.
64. Kuhn T., Bau M., Blum N. et al. Origin of negative Ce anomalies in mixed hydrothermal-hydrogenetic Fe-Mn crusts from the Central Indian Ridge // *Earth and Planet. Sci. Lett.* 1998. V. 163. P. 207–220.
65. Mikhailik P.E., Miroshnichenko N.V., Lelikov E.P. et al. 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.
66. Mikhailik P.E. Ferromanganese crusts of submarine Belyaevsky & Medvedev volcanoes from the Sea of Japan // *Proceedings of the 12th international symposium on WRI-12.* A. Balkema Publ. 2007. V. 1. P. 523–526.
67. Mills R.A., Wells D.V. Genesis of ferromanganese crusts from the TAG hydrothermal field // *Chem. Geol.* 2001. V. 176. P. 283–293.
68. Mitra A., Elderfield H., Greaves M.J. Rare earth elements in submarine hydrothermal fluids and plumes from the Mid-Atlantic Ridge // *Mar. Chem.* 1994. V. 46. P. 217–235.
69. Moorby S.A., Cronan D.S. The geochemistry of hydrothermal and pelagic sediments from the Galapagos Hydrothermal Mounds field. DSDP, Leg 70 // *Miner. Mag.* 1983. V. 47, N 344. P. 291–300.
70. Moorby S.A., Cronan D.S., Glasby G.P. Geochemistry of hydrothermal Mn-oxide deposits from the S.W. Pacific island arc // *Geochim. Cosmochim.* 1984. V. 48. P. 433–441.
71. Rollinson H.R. Using Geochemical data: Evaluation, presentation, interpretation. Logman Group UK Ltd, 1993. 352 p.
72. Schroder E.L., Rosendahl B.R., Furbish W.J. et al. Mineralogy and geochemistry of hydrothermal and pelagic sediments from the mounds Hydrothermal Field, Galapagos spreading center: DSDP, LEG 54 // *J. Sediment. Petrol.* 1980. V. 50, N 3. P. 918–928.
73. Thompson G., Mottle M.J., Rona P.A. Morphology, mineralogy and chemistry of hydrothermal deposits from the TAG area, 26 °N Mid-Atlantic Ridge // *Chem. Geol.* 1985. V. 49, N 1. P. 243–257.
74. Usui A., Yuasa M., Yokoto S. Submarine hydrothermal manganese deposits from the Ogasavara (Bonin) Arc, off the Japan Sea // *Mar. Geol.* 1986. V. 73. P. 311–322.
75. 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 Ю.А. Мартыновым

P.E. Mikhailik, E.V. Mikhailik, N.V. Zarubina, N.N. Barinov, V.T. S'edin, E.P. Lelikov

Matter composition and REE distribution in ferromanganese crusts of submarine Belyaev and Medvedev mounds from the Sea of Japan

The paper presents the results of an integrated study of ferromanganese crusts of submarine Belyaev (Central sag) and Medvedev (Honshu sag) mounds from the Sea of Japan. The study of the mineral composition by powder diffractometry and optical and electron microscopy has evidenced that the samples are composed of todorokite, birnessite, and pyrolusite along with the minerals characteristic for hydrothermal ferromanganese deposits of the World Ocean. The composition of the ferromanganese crusts from the Sea of Japan was determined by ICP-MS and ICP-OES methods. The contents of Mn, Fe, Co, Cu, Ni and other trace and macroelements infer their hydrothermal origin. Geochemistry of rare earths and yttrium is paid a special attention because of their sensitive response to the changes of physical and chemical conditions of the environment, and thus their distribution in various rocks differs. The results obtained on the matter composition of the ferromanganese crusts from the Sea of Japan and their correlation with World Ocean deposits of different types indicate the endogenic origin of the studied crusts. However, data on REE and Y distribution testify to a significant mixture of hydrogenic matter participating in the growth of the ferromanganese crusts of submarine Belyaev and Medvedev volcanoes.

Key words: ferromanganese crusts, mineralogy, geochemistry, REE, submarine volcanoes, Sea of Japan.