

ЖЕЛЕЗОМАРГАНЦЕВЫЕ КОРКИ СЕВЕРНОЙ ПАЦИФИКИ

*П.Е. Михайлик¹, А.И. Ханчук¹, Е.В. Михайлик¹, В.А. Рашидов², Д.П. Савельев²,
Н.В. Зарубина¹*

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

²ФГБУН Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, бул. Пийпа 9, г. Петропавловск-Камчатский, 683000
Поступила в редакцию 20 июля 2022 г.

Изучены морфология, минеральный и химический состав (48 элементов) железомарганцевых корок северного сегмента Императорского хребта (гайоты Детройт, Ханзей, Сьюзей), разломных зон Амлия, Рат и Стейлмейт на северо-западном окончании Тихоокеанской плиты, а также подводных вулканов Курильской и Алеутской островных дуг. Определены содержания породообразующих, редких и редкоземельных элементов в главных минеральных фазах железомарганцевых корок (карбонатной, оксидной марганцевой, гидроксидной железистой), служивших сорбентами кобальта и других стратегических металлов, а также в алюмосиликатной остаточной фазе. Установлено, что содержащиеся стратегические металлы экономически перспективные водородные корки распространены в северной Пацифике. Предложены критерии оценки вклада различных источников металлов в формирование корок, которые могут использоваться и при изучении других подобных объектов.

Ключевые слова: гайоты, разломные зоны, подводные вулканы, железомарганцевые корки, минералогия, геохимия, минеральные фазы, генезис, северная Пацифика.

ВВЕДЕНИЕ

Морфогенетические типы субмаринных ЖМО и их экономическое значение

Одним из экономически наиболее перспективных видов твердого минерального сырья Мирового океана являются железомарганцевые образования (ЖМО), обогащенные стратегически важными металлами и редкоземельными элементами (РЗЭ) [5, 39, 40, 108]. Общие запасы марганца в океанских ЖМО сопоставимы с таковыми месторождений на суше, по кобальту они превышают континентальные в 18 раз, никелю – в 2.4 раза, а по молибдену составляют 75 % от континентальных [4]. В настоящее время наиболее изучены ЖМО приэкваториальных зон Мирового океана [118], где выделяются три генетических типа ЖМО.

Первый – это железомарганцевые конкреции (ЖМК) абиссальных областей океана с глубинами залегания 4 000–5 000 м [2, 72], формирующиеся на геохимическом барьере придонная вода – осадок, которые имеют двойкий источник накопленных элементов. Поверхность ЖМК, находящаяся выше осадка, сорбирует металлы из наддоной морской воды («обез-

личенный» водородный источник), а погруженная в осадок – элементы поровых вод осадков [22]. Общие ресурсы ЖМК в Мировом океане в международных водах оцениваются в 51.3 млрд т [60]. Первые детальные исследования показали, что ЖМК богаты Mn, Cu, Ni и Co [28]. Наиболее перспективным районом считается поле конкреций, залегающих между зонами разломов Клариян и Клиппертон (ККЗ) в международных водах в восточной части Тихого океана [22]. Площадь ККЗ составляет около 5.3 млн км², из которых 4.2 млн км² представляют экономический интерес [74, 118]. Максимальная плотность залегания конкреций в ККЗ достигает 75 кг/м² [91, 118], а ресурсный потенциал зоны – 30 млрд т конкреций [74]. В этой зоне Россия имеет разведочный участок, на который в 1988 г. был получен международный сертификат, а также долю (25 %) на участок СО «ИНТЕРОКЕАН-МЕТАЛЛ» в том же регионе. Плотность залегания конкреций на участках России в поле Клариян-Клиппертон составляет 5–20 кг/м², а запасы сухой руды – 180–200 млн т, при среднем содержании основных металлов: Mn – 30.3 %, Ni – 1.47 %, Cu – 1.18 %, Co – 0.24 %, Mo – 0.05 % [2, 4].

Второй тип ЖМО – это кобальтбогатые железомарганцевые гидрогенные корки (КМК), распространённые на подводных горах и гайотах. Перспективная площадь развития КМК в Мировом океане составляет 23 млн км² [118]. Ресурсный потенциал КМК в Мировом океане российскими учеными оценивается в 43.1 млрд т сухой руды [4]. В работе П. Хальбаха (P. Halbach) с соавторами [83] приводятся запасы, которые на 8 млрд т меньше (35.1 млрд т), а Дж. Хайн (J. Hein) и А. Кошински (A. Koschinsky) [91] оценивают глобальные запасы в 200 млрд т сухой руды. Причем основные запасы КМК ($\approx 2/3$) сосредоточены в Тихом океане, как следствие максимального количества подводных гор. Корки залегают на глубинах от 400 до 7000 м, а их толщина варьирует от нескольких мм до 260 мм [85, 118] или более [35]. КМК распространены на вершинах (бровке) гайотов и верхних участках их склонов, свободных от осадков, где они залегают на базальтах, известняках и других коренных породах [8, 81]. Наиболее продуктивные на КМК участки расположены на глубинах 800–3500 м [25]. Плотность залегания КМК достигает 70–80 кг/м², при толщине корок 6–8 см [35]. КМК характеризуются устойчиво высокими концентрациями Со (max 2.98 %), Ni (до 0.42 %), Cu (до 0.2 %), Ti (до 1.16 %) и РЗЭ, в первую очередь Се, составляющего до 90 % от суммы всех РЗЭ [25, 90, 118]. В КМК также выявлены высокие концентрации Pt (в среднем, до 0.5 г/т) [13, 25, 70]. Однако наибольший коэффициент накопления в корках наблюдается у теллура. Его содержание в КМК до 50 000 раз больше (до 205 г/т), чем в земной коре [86]. Гидрогенные корки накапливают цветные металлы и РЗЭ, длительно поглощая их из морской воды, за счет медленных скоростей роста (1–10 мм/млн лет) [7, 97, 139]. Многочисленные исследования позволили выделить наиболее перспективную на КМК зону в северо-западной приэкваториальной части Тихого океана [25, 90], с площадью 6.5 млн км² [118]. Однако почти половина (44 %) полей распространения КМК располагается в пределах исключительных экономических зон (ИЭЗ) различных государств, и только 56 % площадей находятся в международных водах. Россия здесь располагает разведочным районом на Магеллановых горах, контракт на изучение которого заключен в 2015 г. [27]. Ресурсы КМК в российском заявочном участке оцениваются в 188 млн т сухой руды [4].

Третий тип ЖМО – это гидротермально-осадочные корки, формировавшиеся на контактах литосферных плит или в районах внутриплитных «горячих» точек, у которых источником металлов служил гидротермальный флюид [8, 14]. Отличительной особенностью гидротермально-осадочных ЖМО является селективное накопление марганца (до 50–60 %) по

отношению к железу (от сотых до первых процентов), а также накопление одного – двух редких элементов, концентрация которых может превышать кларк на два – три порядка [79]. Низкотемпературные гидротермально-осадочные корки центральной части Тихого океана содержат Ni до 4800 г/т, а Cu до 3 100 г/т [133]. В корках срединно-океанических хребтов содержание Cu достигает 2620 г/т [114]. В гидротермально-осадочных корках внутриплитных вулканов «горячих» точек содержание Ni достигает 1 377 г/т [84]. В островодужных системах, где присутствуют гидротермальные корки, максимальные содержания в них Mo достигают 1600 г/т [88, 115], Ni – 2 700, Zn – 1 100 г/т [17, 80], а Cu – 12 511 г/т [46]. Высокие концентрации металлов установлены в задуговых бассейнах, в частности, в котловине Манус, где содержание Со в корках достигает 22 371 г/т, Ni – 46 666 г/т и Cu – 15 329 г/т [117]. Гидротермальные Mn-корки отличаются и аномально высоким накоплением лития (до 1 400 г/т [42, 88]). По общим запасам сухой руды гидротермальные ЖМО значительно уступают диагенетическим ЖМК и гидрогенным КМК. Их общий рудный потенциал оценивается в 3.4 млрд т [2]. Запасы кобальта и других цветных металлов в гидротермальных ЖМО на немногих изученных участках незначительны, и на данный момент их изучение представляет только научный интерес.

Сравнительно недавно описан и четвертый перспективный тип морского твердого полезного ископаемого – океанические железомарганцевые россыпи. Одна из таких россыпей находится на вершинной части гайота Йомей [113], где на небольшой площади аккумулирована мощная (до 11 м) толща обломков ЖМО [33, 34]. Запасы марганца в этой толще в несколько раз превосходят его ресурсы в инситных корковых и конкреционных образованиях всего гайота, а количество кобальта, никеля и меди составляет порядка 60 % от общего их содержания в предполагаемых Fe-Mn рудных залежах этой структуры [113].

Огромные площади океанов, в первую очередь северные районы Тихого океана, остаются пока мало изученными на предмет распространения различных типов ЖМО и перспектив их металлоносности. Настоящая работа посвящена сравнительному минералого-геохимическому изучению ЖМО, поднятых со дна в различных структурах северной Пацифики, на предмет оценки их распространённости, геохимической специализации и экономических перспектив, а также поиска продуктивных залежей КМК, являющихся одним из наиболее ценных твёрдых полезных ископаемых океана. Фундаментальные задачи работы заключаются в выяснении причин накопления металлов, в попытке количественной оценки источников

стратегических металлов на основе детального фазового изучения, не проводившегося ранее.

ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ ПОЛОЖЕНИЕ СТАНЦИЙ ОТБОРА ДОННЫХ ПРОБ

Материалом для работы послужили образцы железомарганцевых корок, драгированные в научных экспедициях НИС «Sonne» (249-й рейс, 2016 г.) и НИС «Вулканолог» (17, 24 и 25-й рейсы, 1983, 1985 и 1986 гг.) со склонов разломных зон Амлия, Рат и Стейлмейт на северо-западном окончании Тихоокеанской плиты, гайотов Сьюзей, Ханзей, Детройт (северная часть Императорского хребта), а также вулканов Курильской островной дуги (Обручева, Миронова, Макарова, безымянных вулканов 7.14 и 3.19) и массива Вулканологов в Беринговом море (рис. 1, табл. 1).

Изученные железомарганцевые корки приурочены к различным структурам и формировались в разных ландшафтно-географических обстановках. Разломные зоны Амлия и Рат расположены на северном окончании Тихоокеанской плиты, параллельны друг другу, и простираются с юга на север почти под прямым углом к желобу (рис. 1, а). Разломная зона Стейлмейт, в отличие от разломных зон восточной части желоба, имеет северо-западное простирание. На 169°45' в.д. хребет Стейлмейт изгибается к север-северо-западу, а затем уходит в Алеутский желоб (рис. 1, а).

Гайоты Сьюзей, Ханзей и Детройт (рис. 1, б) расположены в северной части Императорского хребта – это вулканические подводные горы, сформировавшиеся в период от ~60 до ~80 млн лет назад как продукт ранней стадии активности гавайской «горячей» точки [69]. Возраст гайота Сьюзей составляет 73 млн лет [95]; Детройта – 82–76 млн лет [121, 129, 130]. Достоверные данные о возрасте гайота Ханзей отсутствуют, но исходя из временных интервалов двух соседних структур можно предположить, что он был сформирован в промежутке времени 76–73 млн лет.

Курильская островная дуга, протягивается от п-ва Камчатка на севере до о. Хоккайдо на юге на расстояние около 600 км [19]. Она насчитывает 126 подводных вулканов [15] близ границы с Южно-Курильской глубоководной котловиной. Здесь изученные железомарганцевые корки залегают на андезитовых вулканитах четвертичного и неогенового возраста [56] (рис. 1, в). Петролого-минералогические особенности горных пород, слагающих эти подводные вулканы, приведены в работах [47–51].

Железомарганцевая минерализация в Беринговом море изучена в меньшем объеме. ЖМО здесь установлены в ходе российско-германской экспедиции по проекту KALMAR на НИС «Sonne» (рейс SO201-2) в пределах массива Вулканологов, в разлом-

ной зоне Альфа, и на подводном хребте Ширшова [9]. Массив Вулканологов расположен в тыловой части Командорской островной дуги, в 70 км северо-восточнее о. Беринга. При драгировании массива были подняты базальты типа MORB [137]. Определены также магматические и пирокластические породы, имеющие дациандезитовый и дацитовый состав и принадлежащие известково-щелочной серии, соответствующей составу островодужных вулканитов [14, 32, 53], а также дацитам восточной части Алеутской дуги [140]. В центральной части массива Вулканологов располагается подводный вулкан Пийпа с проявленной современной гидротермальной деятельностью. Железомарганцевая корка DR124-20 была поднята в 34 км север-северо-западнее вулкана Пийпа (рис. 1, з).

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ЖЕЛЕЗОМАРГАНЦЕВЫХ КОРОК

Аналитические работы были выполнены в Центре коллективного пользования при Дальневосточном геологическом институте ДВО РАН.

Рентгенофазовая диагностика минералов в железомарганцевых образованиях и ассоциирующихся породах проводилась на дифрактометре MiniFlex II (Rigaku Corporation, Япония), с использованием Cu-K α излучения и Ni-фильтра для селективного подавления линий K β . Напряжение на рентгеновской трубке – 30 кВ, ток трубки – 15 мА; скорость сканирования 1° 2 θ /мин. Качественное определение фазового состава использовало базу данных ICDD 2010.

Химический состав изучался с использованием комплекса химических и физических методов. Подготовка исследуемых образцов к анализу общего состава заключалась в открытом кислотном разложении истертых до пыли проб смесью высокочистых концентрированных кислот HF : HNO $_3$: HClO $_4$. Количество кремнезема в образцах устанавливалось стандартным гравиметрическим методом. Концентрации Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K и P определялись методом ИСП-АЭС на спектрометре iCAP6500 Duo (Thermo Scientific, USA). Для градуировки прибора использовался многоэлементный сертифицированный раствор ICP Multi Element Standart IV (Merck, Германия). Содержания 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 определялись методом ИСП-МС на квадрупольном масс-спектрометре Agilent 7700x (Agilent Technologies, Япония). Для контроля качества анализа проб ЖМ-корок использовали сравнение с составами стандартных образцов ЖМК ООПЕ 601 (ГСО5373-90) и ООПЕ 602 (ГСО 5374-90).

Фазовый анализ выполнялся по методике, изложенной в работах [103, 104], и заключался в анализе

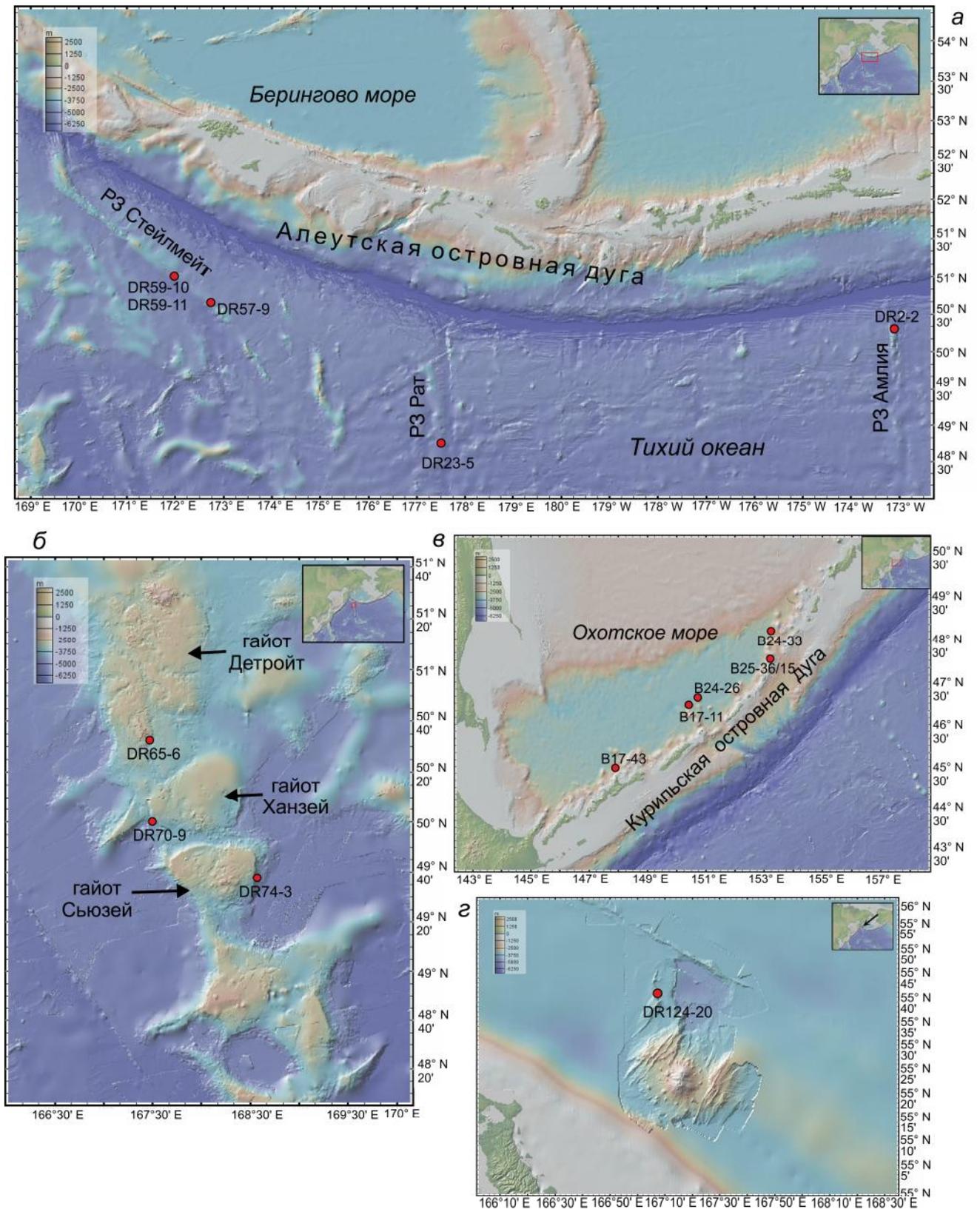


Рис. 1. Местоположение станций обнаружения железомарганцевых корок (кружки) в северной Пацифике.

а – разломные зоны на севере Тихоокеанской плиты; *б* – гайоты северного звена Императорского хребта; *в* – подводные вулканы Курильской островной дуги; *г* – массив Вулканологов в Беринговом море.

Таблица 1. Местоположение станций отбора железомарганцевых корок и их минеральный состав.

Образец	Широта, с.ш.	Долгота, в.д.	Глубина моря, м	Интервал отбора пробы, см	Минеральный состав	Подводная структура
<i>Зоны разломов северного окончания Тихоокеанской плиты</i>						
DR2-2	50°18'25"	173°5'42" з.д.	5360–4900	вал	Вернадит	Амлия (Amlia)
DR23-5	48°44'17"	177°30'14"	5088–4510	вал	Вернадит + 10Å манганат	Рат (Rat)
DR57-9/1	50°39'25"	172°44'38"	4054–3657	Верхний слой (вал)	Вернадит+ 10Å манганат	Стейлмейт (Stalemate)
DR57-9/2				Нижний слой (вал)	Вернадит	
DR59-10/1	51°1'26"	172°1'19"	4274–3814	0–37 мм	Кварц, плагиоклаз, вернадит (следы)	
DR59-10/2				37–57 мм		
DR59-11/1				0–31 мм	Вернадит	
DR59-11/2				31–51 мм	Кварц, плагиоклаз, вернадит (следы)	
<i>Гайоты Императорского хребта</i>						
DR65-6/1	50°31'59"	167°28'59"	2897–2917	0–20 мм	Вернадит	Детройт (Detroit)
DR65-6/2				20–68 мм	Вернадит	
DR70-9/1	50°1'1"	167°30'32"	3685–3278	0–55 мм	Вернадит	Ханзей (Hanzei)
DR70-9/2				55–108 мм	Вернадит	
DR74-3	49°37'30"	168°33'25"	3871–2881	вал	Вернадит	Сьюзей (Suizei)
<i>Курильская островная дуга</i>						
B24-33	48°50'00"	153°14'23"	1365–1350	вал	10Å манганат	вулкан Макарова
B25-36/15	48°12'47"	153°16'30"	1290–1096	вал	7Å манганат	вулкан 3.19
B24-26	47°16'00"	150°42'48"	1060–600	вал	7Å+10Å манганаты	вулкан Миронова
B17-11	47°07'18"	150°28'54"	1240–1140	вал	7Å+10Å манганаты	вулкан Обручева
B17-43/1	45°37'36"	147°53'06"	1400–1100	0–25 мм	Вернадит	вулкан 7.14
B17-43/2				25–59 мм	Вернадит	
<i>Командорская островная дуга</i>						
DR124-20	55°41'49"	167°7'37"	3879–3460	вал	7Å+10Å манганаты	массив Вулканологов

методами ИСП-АЭС и ИСП-МС фильтратов химически экстрагированных фаз, полученных в результате 4-х последовательных обработок проб.

1-я обработка проб проводилась ацетатным буфером (CH_3COOH 1N + $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 1N, pH = 5) в течение 5 часов при комнатной температуре в соотношении навеска/реагент 1:50. При этом происходит извлечение карбоната кальция и связанных с ним элементов и высвобождение сорбированных ионов. Навеска образца – 1 г. Полученный после обработки раствор отфильтровывался, а фильтрат минерализовался

в микроволновой печи с использованием концентрированной HNO_3 . Остаток промывался деионизированной водой, высушивался и подвергался дальнейшей обработке.

2-я обработка проводилась для извлечения Mn и связанных с ним элементов. Остаток проб после извлечений карбонатной фазы выдерживался в 0.1 M растворе гидроксиламина (pH = 2) в течение 24 часов при комнатной температуре, в соотношении остаток/реагент 1:100. Полученный раствор отфильтровывали, а гидроксиламин разлагали при нагревании в кон-

центрированной HNO_3 . Полученный фильтрат упаривали, а осадок растворяли в 5 % HNO_3 . С целью оптимизации условий извлечения Mn концентрация гидроксилamina была увеличена до 0.5 М, как предложено в работе [22]. Чтобы установить оптимальное время выщелачивания, были выбраны два временных интервала: 3 мин и 24 часа. В обоих случаях степень выщелачивания Mn была одинакова, но во втором отмечено значительное увеличение растворения железосодержащей фазы. Поэтому была выбрана схема извлечения Mn с использованием 0.5 М раствора гидроксилamina, временем выщелачивания 3 мин, и пропорцией остаток/реагент 1:100. Полученный раствор снова отфильтровывали, а гидроксилamin разлагали концентрированной HNO_3 при нагревании; раствор упаривали, а полученный осадок растворяли в 5 % HNO_3 . Остаток после 2-й вытяжки промывался, высушивался и использовался для дальнейшего выщелачивания.

3-я обработка использовалась для выделения гидроксидов железа. Навеску остатка после 2-й обработки заливали смесью 0.2 М щавелевой кислоты и оксалата аммония ($\text{pH} = 3.5$) в соотношении навеска/раствор 1:175 и выдерживали в течение 12 часов при комнатной температуре. Затем полученный фильтрат выпаривали до влажных солей, обрабатывали концентрированной HNO_3 для разрушения органической матрицы. Полученный осадок растворяли в 5 % HNO_3 , а раствор анализировали методами ИСП-АЭС и ИСП-МС.

4-я обработка заключалась в подготовке к анализу алюмосиликатной фазы, оставшейся на фильтре после предыдущих трёх. Остаток пробы вместе с фильтром озольялся при температуре 600 °С в муфельной печи, а затем растворялся в тefлоновом бюксе в смеси кислот HF , HNO_3 , HClO_4 при нагревании. Высушенный до влажных солей остаток растворялся в разбавленной HNO_3 и анализировался методами ИСП-АЭС и ИСП-МС.

После выполнения фазового анализа сравнивались содержания элементов в валовых пробах корок с суммой их содержаний в четырех фазах. Расхождения не превышали 10 %, что свидетельствует о почти полном извлечении химических элементов из минеральных фаз ЖМО [23].

Корректность данной методики была подтверждена и рентгеноструктурным анализом проб после каждой обработки вещества реактивом [24]. После 1-й обработки растворяются только карбонаты, а разрушения основных минералов ЖМО не происходит. Деструкция марганцевых минералов наблюдается после второй обработки пробы, но при этом сохраняется

аморфная фаза гидроксидов железа. После обработки пробы 0.2 М оксалатным буфером, которым извлекается аутигенное железо и связанные с ним элементы, аморфная фаза исчезает, остаются только аллотигенные алюмосиликаты.

МОРФОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЖЕЛЕЗОМАРГАНЦЕВЫХ КОРКОВ

Железомарганцевые корки зон разломов на северном окончании Тихоокеанской плиты

Железомарганцевая корка DR2-2 толщиной 46 мм состоит из двух частей: нижней марганцевистой (30 мм) и верхней алюмосиликатной (16 мм). Нижняя часть представлена тремя сливающимися в один, плотными темно-коричневыми до чёрного марганцевистыми слоями и бурыми линзами тонкозернистого вулканокластового и глинистого материала, пропитанными железомарганцевыми оксигидроксидами (рис. 2, а). Чёрные железомарганцевые оксигидроксидами пропитывают и пористую правую часть верхнего алюмосиликатного слоя.

Железомарганцевая корка DR23-5 толщиной 34 мм (рис. 2, б) имеет четкий контакт с алевропелитовым субстратом, который мог представлять хардграунд. Брекчиевая текстура породы субстрата подчёркивается наличием трещин отрыва, секущих слойки поперёк и выполненных черными оксидами марганца, и стилолитовых поверхностей, покрытых ими же. По одной из версий, эта брекчиевая текстура могла возникнуть вследствие обезвоживания или «усыхания» известково-алевритоглинистого материала во время литификации. Тогда пленки оксидов Mn на поверхностях алевроаргиллитовых слоёв свидетельствуют о замедленных скоростях отложения алевропелитового материала и перерывах в седиментации. По другой версии, трещины отрыва и послойные трещины могли возникнуть гораздо позже, при оползании пород субстрата вместе с железомарганцевой коркой вниз по склону. В самой марганцевой корке, в 5 мм выше её подошвы присутствуют линзочки материала того же состава, что и породы субстрата. В 2-х см выше подошвы корки встречаются мелкие окатанные включения (0.5×1 см) того же алюмосиликатного материала и уплощённая железомарганцевая конкреция. В верхней части корки DR23-5 количество алюмосиликатной примеси возрастает.

Образец DR57-9 представляет две генерации железомарганцевой корки (рис. 2, в). Первая представляет обломок ранее сформированной тонкослоистой корки, на котором после его отрыва и изменения пространственной ориентации, с угловым несогласием,

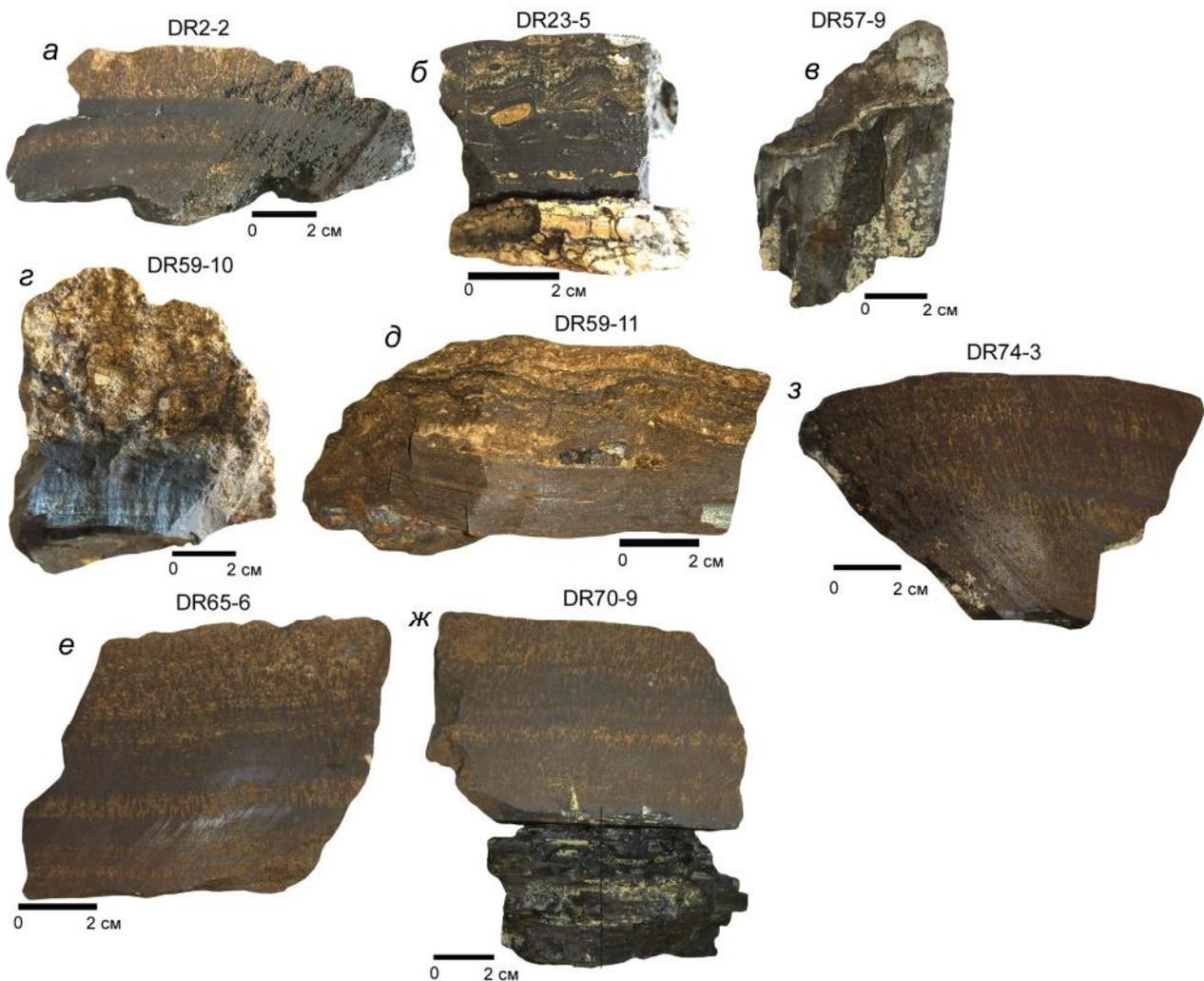


Рис. 2. Образцы железомарганцевых корок открытой части северной Пацифики.

а – РЗ Амлия; *б* – РЗ Рат; *в*, *г*, *д* – РЗ Стэйлмейт; *е* – гайот Детройт; *ж* – гайот Ханзей; *з* – гайот Сьюзей.

начал отлагаться новый железомарганцевый слой. Фактически, обломок корки ранней генерации является субстратом новой корки.

Образцы DR59-10 и DR59-11 (рис. 2, *г*, *д*) имеют двучленное строение. Контакты между слоями четкие. Нижняя, железомарганцевая часть образца DR59-10 чёрная (антрацитоподобная), тонкослоистая, а верхняя сложена глинистым и несортированным обломочным веществом и содержит материал ледового разноса. В корке DR59-11 иссиня-чёрный нижний слой окислен на поверхности сколов и покрыт пленками буровато-коричневых гидроксидов железа. Верхняя, алюмосиликатная часть образца с волнистой слоистостью сложена более тонким материалом, чем верхний слой образца DR59-10. Толщина железомарганцевых слоев в обоих образцах примерно одинаково-

вая и составляет ~20 мм, а верхних дресвяно-алевритово-пелитовых – 31–37 мм.

Железомарганцевые корки гайотов Императорского хребта

На гайотах Детройт и Сьюзей железомарганцевые корки подняты без субстрата (рис. 2, обр. DR65-6 и DR74-3). Это горизонтально-слоистые отложения рыжеватого-коричневого цвета толщиной 68 и 71 мм, соответственно, содержащие тонкие прослои (0.5–5 мм) темно-коричневых до черного железомарганцевых оксигидроксидов. Третий образец DR70-9 с гайота Ханзей (рис. 2, *ж*) представлен двухслойной коркой, у которой нижний слой, толщиной 53 мм, имеет близкое сходство с нижней частью (ранней генерацией) образца DR57-9 (рис. 2, *в*). Он также схо-



Рис. 3. Железомарганцевые корки островных дуг.

Курильская дуга: *а* – вулкан Обручева, *б* – вулкан 7.14, *в* – вулкан Миронова, *г* – вулкан Макарова, *д* – вулкан 3.19. Командорская дуга: *е* – массив Вулканологов.

ден с антрацитоподобным слоем железомарганцевой корки зоны разлома Рат (рис. 2, б). От вышележащего рыжевато-коричневого слоя он радикально отличается черным цветом и тонкослоистой текстурой, меньшим содержанием алюмосиликатной примеси. Верхний рыжевато-коричневый слой образца DR70-9 толщиной 55 мм внешне идентичен коркам, поднятым на соседних гайотах Детройт и Сьюзей. Отличительной особенностью строения разреза северных корок является отсутствие в них миоценового «пористого» слоя, который повсеместно распространен в железомарганцевых корках приэкваториальных областей Тихого океана.

Железомарганцевые корки островных дуг

Морфология образцов железомарганцевых корок островных дуг более разнообразна по сравнению с Fe-Mn корками открытой части океана (рис. 3).

Образцы с подводных вулканов Курильской островной дуги пестро окрашены в различные оттенки темно-коричневых до черных, коричневых, рыжих, серых и бледно зеленовато-желтых (фисташковых) цветов (рис. 3). Железомарганцевая корка B17-11 с подводного вулкана Обручева толщиной 25 мм, черная с тонкими рыжими прослоями, поднята вместе с субстратом – плоским обломком «отбеленной» кислой вулканической породы (рис. 3, а). Другой образец корки (B17-43) имеет почковидную поверхность и грубо выраженную слоистость, обусловленную

чередованием темно-серых марганцевистых и невыдержанных по толщине железистых слоев. Этот образец обладает общим морфологическим и текстурным сходством с гидрогенными корками, изученными в центральной части Охотского моря [6, 41]. Образец Fe-Mn корки B24-26 толщиной до 82 мм имеет вид брекчии, сложенной мелкими обломками различной окраски (рис. 3, в). Близкое строение отмечено для образца Fe-Mn корки B24-33 (рис. 3, г), толщина которой составляет 68 мм. Fe-Mn корка B25-36/15 поднята без субстрата. Она представлена переслаиванием черных марганцевистых и рыжих железистых слоев со светло-серым налетом на поверхности (рис. 3, д). Все образцы Fe-Mn корок подводных вулканов Курильской островной дуги характеризуются сглаженно-угловатыми краями, что указывает на их отделение от субстрата и перемещение вниз по склону, возможно, вследствие сейсмических процессов.

Образец корки DR124-20 толщиной 15 мм с массива Вулканологов в Командорской дуге Берингова моря резко отличается от образцов, поднятых с вулканов Курильской островной дуги (рис. 3, е). По своему облику и строению корка DR124-20 имеет черты сходства с гидротермальными корками подводных вулканов Беляевского и Медведева в Японском море [42].

Морфологическое сходство и различия корок

Толщина железомарганцевых корок северной Пацифики достигает, а нередко превышает таковые

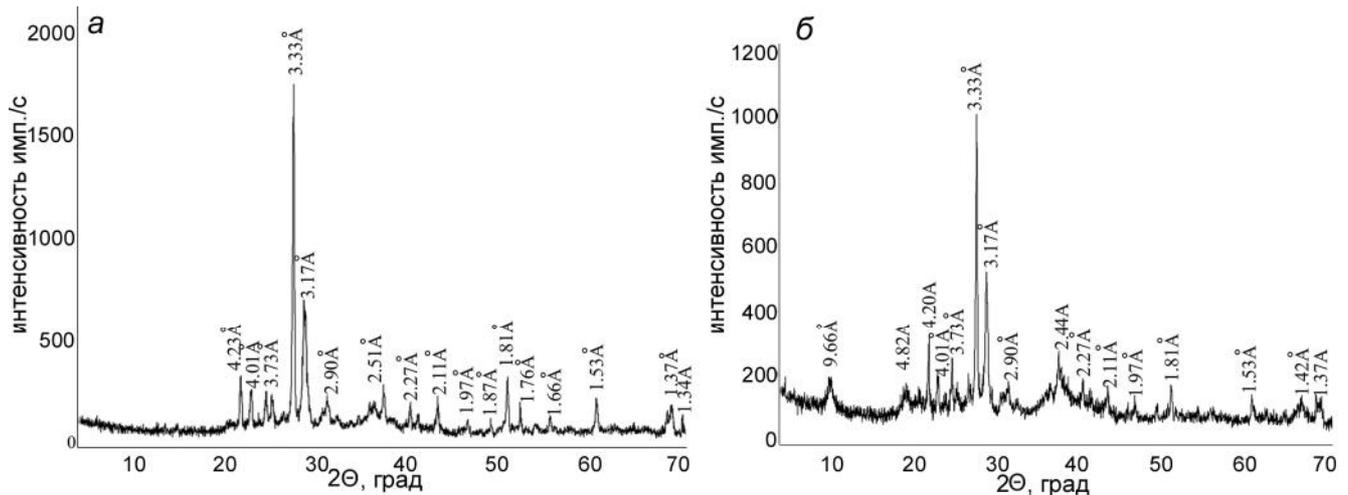


Рис. 4. Дифрактограммы образцов DR59-10/1 (а) и DR57-9/1 (б).

экономически значимых корок приэкваториальных широт Тихого океана. Многие корки имеют двухслойное строение с хорошо выраженным «антрацитовым» слоем, распространенным в корках низких широт. Морфология корок свидетельствует об их частой фрагментации, а текстурные и структурные черты их строения и взаимоотношения с породами субстрата свидетельствуют о процессе перемещения с верхних участков склонов к подножьям гор вследствие их оползания или осыпания.

В высокоширотных корках Императорского хребта и прилегающих районов установлены черный марганцовистый и залегающий выше бурый железистый слои, которые могут быть сравнимы с «антрацитовым» и «буроугольным» слоями I и III корок приэкваториальной Пацифики [36]. Максимально известная толщина антрацитового слоя в пределах гайотов северного звена Императорского хребта была установлена на гайоте Детройт и составляет ~102 мм [43]. В образце корки гайота Ханзей – ~53 мм. Толщина «буроугольных» слоёв корок равняется на гайоте Ханзей ~55 мм (обр. DR70-9), на гайоте Детройт ~68 мм (образец DR65-6), а на гайоте Сьюзей – 71 мм. Наличие толстых железомарганцевых корок (до 108 мм в образце DR70-9) на гайотах северного звена Императорского хребта делает данный регион перспективным для дальнейшего изучения железомарганцевых корок и проведения геологического картирования рудных залежей.

В антрацитовых гидрогенных КМК гайотов приэкваториальной области Тихого океана в поздне меловых – эоценовых слоях повсеместно присутствуют фосфаты (франколит) в виде прожилков и включений [35]. Изученные нами образцы не содержат фосфатов,

хотя ранее на гайоте Детройт франколит был установлен в самой нижней части антрацитового слоя [43]. Это даёт основание полагать, что поднятые образцы не представляют полной толщины и всего диапазона времени формирования корок на гайотах северной Пацифики.

Островодужные корки морфологически резко отличаются от корок гайотов и разломных зон. Исключение составляет образец В17-43, который имеет сходство с корками открытой части океана. Для островодужных корок характерно массивное строение без ярко выраженной слоистости. Все островодужные корки, за исключением обр. В17-11, подняты без субстрата, что связывается с периодическими эксплозиями и высокой сейсмической активностью этих областей, способствующей формированию марганцеворудных брекчий. Последние известны и в дальневосточных окраинных морях [42].

МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ

В железомарганцевых корках гайотов Императорского хребта были известны 7 Å и 10 Å марганцевые минералы [33, 43, 99, 113]. В рассматриваемых здесь образцах марганцевые минералы представлены почти исключительно вернадитом (табл. 1). 10 Å марганцевый минерал присутствует в обр. DR23-5 (разлом Рат) и в верхнем слое корки разломной зоны Стейлмейт (рис. 4, б).

Из нерудных минералов в корках присутствуют кварц, плагиоклаз и глинистые минералы, содержание которых в верхних слоях корок возрастает. В перекрывающих корки осадках (в разломной зоне Стейлмейт, обр. DR59-10/2 и DR59-11/2) марганцевые минералы не диагностируются. В Fe-Mn корках Ку-

рильской островной дуги (КОД) присутствует вернадит, а наиболее распространенным 10 Å марганцевым минералом является асболоан [12, 45, 55, 80].

Из шести образцов КОД, в четырех присутствуют 10 Å марганцевые минералы, а в двух образцах установлен бёрнессит (7 Å манганат). Дополнительное рентгенофазовое исследование новых образцов КОД подтвердило тот же набор минералов (табл. 1), за исключением Fe-Mn корки вулкана 7.14, где вернадит является основным минералом.

Поднятые на массиве Вулканологов в Беринговом море рудные корки сложены железистым вернадитом и редко гематитом [9]. Наши исследования показали, что рудное вещество образца марганцевой корки DR124-20 хорошо окристаллизовано и представлено смесью двух (7 Å и 10 Å) марганцевых минералов. После прокаливания образца при 100 °С, пик 10 Å пропадает, а 7 Å резко возрастает. Это указывает на то, что 10 Å фаза относится к бузериту-I [54]. Таким образом, образец DR124-20 сложен бёрнесситом и бузеритом-I, которые ранее в ЖМО Берингова моря установлены не были.

В островодужных корках вернадит часто встречается наряду с 7 Å (бёрнесситом) и 10 Å (тодоритом, асболоаном, бузеритом I и др.) марганцевыми минералами, что указывает на сложную историю формирования ЖМО, происходившую под влиянием различных факторов и разных источников поступления металлов, как это было показано для гидротермальных корок Японского моря [16]. Вернадит является характерным минералом гидрогенных ЖМО всех океанов [8, 92], формировавшихся не только в их пелагиали, но и в периферических областях [41, 70]. Однако в периоды затишья гидротермальной деятельности гидротермальный источник металлов корок вполне мог смениться гидрогенным [42, 87]. Соотношение и масштабы поступления марганца из этих источников полностью не оценены. Отметим, что толстые (до 150 мм) гидрогенные железомарганцевые корки вернадитового состава были ранее установлены в центральной части Охотского моря [41].

ОБЩИЙ ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ

Для удобства рассмотрения химического состава элементы подразделены на макроэлементы (Si, Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, Ti), рудные металлы (Co, Ni, Cu, Zn, Pb, Mo, V), обычно обогащающие корки, а также микроэлементы, редкоземельные элементы и иттрий (табл. 2, 3).

Макроэлементы

Корки локальных разломов и гайотов северной Пацифики имеют высокие содержания кремния (4.24–

23.1 %) и алюминия (0.77–5.38 %), обусловленные присутствием как алюмосиликатной примеси, так и кремниевой микрофауны. Содержания кальция умеренные (1.70–2.26 %). Суммарное содержание железа и марганца находится в пределах 16.5–44.6 %. Содержание Fe варьирует от 11.1 до 22.5 %, а Mn – от 3.87 до 22.4 % (табл. 2). В пересчете на сухой материал суммарное содержание Fe и Mn значительно выше и может достигать (например, в корке DR57-9/2) 57–58 вес. %. Наиболее высокая концентрация кремния 21.5 и 23.1% в железомарганцевых корках установлена для образцов DR59-10/1 и DR59-11/1, соответственно. Это обусловлено примесью аморфного биокремнезема преимущественно диатомей и большим содержанием алюмосиликатного аллотигенного материала, поскольку в этих же пробах максимально и содержание алюминия (5.38 и 4.63 %, соответственно). Количество титана – от 0.37 до 1.14 %. Большие потери при прокаливании объясняются преобладанием в составе корок водных оксигидроксидов марганца и железа. Все изученные нами образцы высокоширотных корок открытой части северной Пацифики характеризуются невысокими содержаниями фосфора (< 0.36 %), с минимальным его содержанием в «антрацитовых» корках DR57-9/1 (0.12 %) и DR23-5 (0.16 %) (табл. 2).

В марганцевых корках островных дуг кремнезем входит в состав алюмосиликатной примеси и также встречается в микрозернисто-коллоидных выделениях, связанных с поствулканической эксталятивно-гидротермальной деятельностью. Подобные микровыделения известны в марганцевых корках вулканов Марианской и Идзу-Бонинской островных дуг (до 24.8 % Si) [88] и в гидротермальных корках котловины Манус, где содержания кремния составляют 31.4 % [138]. В корках Курильской островной дуги высокие концентрации кремния также обязаны присутствию биокремнезема (в образце B24-26 – 18.0 %, а в B17-43/2 – 18.6 %), а концентрация алюминия в них не превышает 3.08 % (табл. 3). Содержание железа в островодужных корках варьирует от 0.88 до 18.2 %, а марганца – от 11.6 до 45.7 %. Встречаются Fe-Mn корки, в которых преобладает марганец, и такие, в которых преобладает железо. В островодужных корках содержание фосфора обычно не превышает 0.11 %, за исключением образца B17-11/1, где установлена его максимальная концентрация – 0.65 %. Содержание титана намного ниже, чем в корках северной Пацифики и варьирует от 0.01 до 0.36 %.

Рудные элементы

Такие элементы, как Co, Cu, Ni, и Mo [86], имеют наиболее высокие значения коэффициента накопления в ЖМО продуктивных приэкваториальных

Таблица 2. Химический состав железомарганцевых корок северной части Тихого океана.

Элемент	Зоны разломов на северном окончании Тихоокеанской плиты										Гайоты Императорского хребта			
	DR2-2	DR23-5	DR57-9/1	DR57-9/2	DR59-10/1	DR59-10/2	DR59-11/1	DR59-11/2	DR65-6/1	DR65-6/2	DR70-9/1	DR70-9/2	DR74-3	
	Макроэлементы, %													
Si	7.09	15.5	17.0	4.24	23.1	11.1	21.5	10.8	14.3	9.81	13.6	5.32	10.7	
Al	1.49	3.82	3.84	0.77	5.38	2.03	4.63	2.02	2.95	1.87	2.82	0.87	2.39	
Ca	2.09	2.23	1.89	2.26	2.23	1.70	2.07	1.84	1.70	1.85	1.77	2.15	1.91	
Fe	18.4	11.8	11.1	22.2	12.6	19.7	16.2	20.0	20.2	22.5	21.2	21.5	21.2	
K	0.61	0.96	1.07	0.42	0.93	0.60	0.75	0.56	0.76	0.50	0.71	0.43	0.67	
Mg	1.01	1.33	1.44	0.99	1.23	0.90	1.10	0.93	0.99	0.95	1.00	0.96	1.07	
Mn	21.2	15.8	14.4	22.4	3.87	15.8	4.06	16.2	10.2	15.0	10.3	21.8	13.9	
Na	1.90	2.08	2.17	1.59	2.43	2.16	2.31	2.14	1.97	1.91	1.98	1.66	1.97	
P	0.26	0.16	0.12	0.32	0.13	0.30	0.19	0.31	0.31	0.36	0.33	0.33	0.35	
Ti	1.14	0.58	0.42	0.99	0.37	0.58	0.47	0.64	0.64	0.76	0.65	0.82	0.64	
ППП	15.2	10.5	9.99	16.5	6.56	13.2	6.48	12.7	11.3	12.8	11.1	15.8	12.7	
Fe+Mn	39.6	27.6	25.5	44.6	16.47	35.5	20.26	36.2	30.4	37.5	31.5	43.3	35.1	
Mn/Fe	1.15	1.34	1.29	1.01	0.31	0.80	0.25	0.81	0.51	0.67	0.48	1.01	0.66	
(Fe+Mn)/Ti	34.9	47.7	60.5	44.9	44.6	60.7	43.2	56.6	47.4	49.5	48.4	52.7	54.8	
	Рудные элементы, г/т													
Co	2829	1172	955	2126	404	1137	500	1176	1198	1291	1278	2490	1538	
Ni	2774	3607	3259	2840	415	1233	226	1297	744	1582	799	3254	1371	
Cu	1052	2596	1927	1004	270	742	284	637	351	472	498	1109	395	
Zn	436	500	540	697	257	490	301	487	451	616	485	712	471	
Pb	1322	585	385	1390	237	816	472	811	988	1304	1078	1903	1138	
Mo	437	357	185	814	22.8	425	25.9	445	206	509	195	986	281	
V	525	344	300	814	271	620	348	621	477	658	500	815	554	
	Микроэлементы, г/т													
Li	4.64	22.6	37.1	1.94	11.8	8.00	9.69	5.62	7.83	4.34	6.84	2.27	7.91	
Be	4.98	2.76	1.47	8.05	1.65	4.30	2.35	4.47	3.42	5.06	3.67	7.59	3.89	
Sc	16.6	20.0	18.0	13.0	19.0	14.4	20.4	14.6	17.9	15.7	19.1	16.3	16.1	
As	191	83.1	53.7	225	62.2	208	105	206	180	237	198	281	206	
Rb	11.7	20.5	26.8	3.88	24.1	9.80	20.4	9.06	18.6	8.46	17.9	5.09	15.5	
Sr	1316	833	652	1623	556	1221	659	1200	1075	1334	1084	1707	1212	
Hf	14.6	8.86	5.39	12.8	5.30	10.0	7.42	10.1	11.8	11.9	12.3	12.5	9.68	
Ta	0.91	0.37	0.25	0.73	0.21	0.40	0.30	0.42	0.47	0.59	0.48	0.73	0.48	
W	72.1	27.4	17.9	97.1	5.20	69.1	6.11	72.3	33.1	70.0	32.1	122	39.3	
Tl	121	75.8	13.2	178	3.75	22.8	1.41	28.9	7.24	28.1	9.01	173	24.3	
Th	118	36.5	20.9	24.0	15.8	40.1	27.7	41.2	50.5	32.3	58.4	29.8	62.3	
U	10.7	5.36	3.09	11.99	2.05	9.37	3.16	9.48	7.41	9.90	7.44	13.0	8.97	
Zr	890	545	322	907	340	765	496	756	735	850	796	1000	666	
Nb	61.2	21.4	16.0	45.4	12.9	36.9	20.2	38.1	35.5	44.3	39.9	54.8	34.5	
Te	17.27	5.97	3.72	20.75	2.51	9.84	4.84	10.3	9.55	12.7	11.1	15.28	11.1	
Ba	1676	1738	2020	2285	936	1811	812	1716	1338	1752	1320	2097	1259	
	Редкоземельные элементы и иттрий, г/т													
Y	191	90.1	63.6	206	46.8	199	67.2	196	152	213	154	225	179	
La	382	132	83.6	407	73.1	324	125	317	237	347	249	408	283	

Таблица 2. (Окончание).

Элемент	Зоны разломов на северном окончании Тихоокеанской плиты										Гайоты Императорского хребта				
	DR2-2	DR23-5	DR57-9/1	DR57-9/2	DR59-10/1	DR59-10/2	DR59-11/1	DR59-11/2	DR65-6/1	DR65-6/2	DR70-9/1	DR70-9/2	DR74-3		
Ce	2655	958	342	1801	223	926	397	930	780	1131	890	1841	922		
Pr	116	38.0	23.5	113	20.1	80.0	31.9	78.4	55.0	77.0	59.9	111	67.8		
Nd	406	149	95.0	414	80.5	321	129	315	224	315	240	400	273		
Sm	99.5	39.1	23.1	96.8	18.5	75.3	29.9	74.7	52.3	71.0	55.0	93.9	62.5		
Eu	22.5	9.58	5.78	23.3	4.59	19.1	7.34	18.5	13.2	18.0	12.6	20.9	15.9		
Gd	89.8	38.1	23.7	97.3	17.8	80.4	30.1	79.3	58.2	78.0	54.3	88.7	68.2		
Tb	14.1	5.83	3.62	14.0	2.66	11.7	4.34	11.6	8.12	11.5	8.33	14.0	9.73		
Dy	68.6	30.8	19.1	72.7	13.9	62.8	22.6	62.3	44.3	62.8	44.8	73.1	52.1		
Ho	12.1	5.35	3.53	13.4	2.49	11.5	3.95	11.5	8.14	11.8	8.25	13.5	9.70		
Er	32.6	14.7	9.34	36.9	6.71	31.1	10.5	31.0	22.3	32.5	22.2	36.9	26.2		
Tm	4.41	2.11	1.33	5.15	0.93	4.36	1.42	4.28	3.07	4.47	3.06	5.27	3.63		
Yb	27.8	13.0	8.31	32.4	6.28	26.4	9.25	27.1	19.4	28.6	19.4	32.7	22.0		
Lu	3.97	1.87	1.23	4.56	0.85	3.89	1.32	3.90	2.82	4.09	2.81	4.79	3.22		
ΣРЗЭ	3936	1439	644	3133	471	1978	804	1965	1529	2193	1670	3147	1819		
La/La*	0.62	0.85	0.92	0.75	0.92	1.02	1.01	1.03	1.12	1.19	1.05	0.74	1.06		
Ce/Ce*	2.87	3.10	1.78	1.93	1.34	1.33	1.44	1.36	1.57	1.59	1.68	1.98	1.53		
Eu/Eu*	1.12	1.16	1.16	1.13	1.19	1.15	1.15	1.13	1.11	1.13	1.08	1.08	1.14		
Y/Ho _{sn}	0.56	0.60	0.63	0.54	0.66	0.61	0.60	0.60	0.66	0.64	0.66	0.59	0.65		
ЛРЗЭ/ГРЗЭ	1.17	0.85	0.84	1.02	1.00	0.90	1.06	0.88	0.88	0.85	0.95	0.98	0.92		

областей Тихого океана и рассматриваются как наиболее ценные металлы железомарганцевых корок [105]. Содержание кобальта в корках открытой части Тихого океана изменяется в широких пределах от 404 до 2 829 г/т (табл. 2). Минимальные значения отмечены в корках зоны разлома Стейлмейт, в пробах DR59-10/1 (404 г/т) и DR59-11/1 (500 г/т), имеющих высокие содержаниями кремния и алюминия и наиболее низкие содержания марганца. Высокие содержания Со (более 0.2 %) установлены в черных антрацитовых корках разломной зоны Стейлмейт (DR57-9/2 – 2 829 г/т) и гайота Ханзей (DR70-9/2 – 2 490 г/т), а также в темно-коричневых железомарганцевых прослоях в образце из разломной зоны Амлия (DR2-2 – 2 892 г/т), что позволяет считать их кобальтбогатыми [25]. Остальные образцы океанских корок, имеющих бурый окрас и содержащих большое количество кварц-плагиоклазовой примеси, имеют умеренные концентрации кобальта, от 955 до 1 538 г/т (табл. 2). В Fe-Mn корках Курильской островной дуги (табл. 3) содержание кобальта на один-два порядка ниже, от 15.5 до 113 г/т. Исключение составляет образец с подводного вулкана 7.14, где его концентрации (B17-43/1, Со = 697 г/т и B17-43/2, Со = 534 г/т) сопоставимы с таковыми в верхних слоях корок разломной зоны Стейлмейт. При едином минеральном составе (вернадит), содержание кобальта в гидрогенных корках северной Пацифики в два-три раза ниже, чем в корках гайотов Магеллановых гор, где оно составляет, в среднем, 0.67 % [90] и может превышать 1 % [1].

Содержание никеля в корках открытой части Тихого океана (зонах разломов) варьирует от 226 до 3 607 г/т (табл. 2). Самые низкие концентрации Ni установлены в молодых слоях корок с наибольшим количеством аллотигенной примеси, а наибольшие – в антрацитовых корках, которые также содержат и наибольшее количество меди. Это связывается с присутствием в составе данных образцов вернадитовой марганцевой фазы, которая является основным концентратором этих металлов [58]. Близким количеством никеля характеризуются и антрацитовые корки гайотов (табл. 2, корка DR70-9/2). Однако эти содержания никеля почти в два раза ниже, чем в КМК приэкваториальных гайотов Тихого океана (Ni ~5 500 г/т, по [1], и Ni – 4 216 г/т, по [90]). В Fe-Mn корках островных дуг содержания Ni в целом ниже (табл. 3), за исключением корки вулкана 7.14, где его содержание сравнимо с таковым в корках

Примечание к табл. 2. Аномалии: лантановая ($La/La^* = La_{sn} / (Pr_{sn} * (Pr_{sn}/Nd_{sn})^2)$ [106], цериевая $Ce/Ce^* = Ce_{sn} / (La_{sn} * 0.5 + Pr_{sn} * 0.5)$ и европиевая $Eu/Eu^* (Eu/Eu^* = Eu_{sn} / (Sm_{sn} * 0.5 + Gd_{sn} * 0.5))$, где «sn» – это значения, нормированные относительно постаршейского австралийского сланца (PAAS), по [111].

открытой части океана (2 380 г/т и 1 222 г/т, в пробах В17-43/1 и В17-43/2, соответственно).

Наибольшее количество меди (2596 г/т) установлено в образце разломной зоны Рат, который характеризуется и максимальным накоплением никеля, а наименьшие – в верхних молодых слоях корок, обогащенных алюмосиликатным аллотигенным и биокремнистым материалом. В остальных корках открытой части океана его концентрация изменяется от 270 до 1927 г/т. Антрацитовые слои корок содержат меди больше (1 000 г/т), что сближает их с корками гайотов тропической области ($\text{Cu} \approx 1200$ г/т) [1], находящимися на меньших глубинах (500–2 000 м). В корках островных дуг содержания меди низкие (табл. 3), за исключением двух проб с вулкана 7.14, где ее содержание (305 и 341 г/т, в пробах В17-43/1 и В17-43/2, соответственно) повышено и сравнимо с таковым в корках открытого океана.

Наибольшее накопление Zn (712 г/т) также установлено в антрацитовых корках открытой части северной Пацифики. В остальных образцах содержание металла изменяется в пределах от 257 г/т до 616 г/т (табл. 2). Причем нижние слои корок больше обогащены цинком, чем верхние. Значительные содержания Zn определены в некоторых корках подводных вулканов КОД (вулканы 7.14 и 3.19), с максимальной концентрацией (1 073 г/т) в образце В25-36/15 с подводного вулкана 3.19 (табл. 3). Остальные корки КОД содержат цинк в пределах 15–239 г/т, что ниже ранее опубликованных значений [80] для ЖМО островных дуг дальневосточных морей.

Содержания свинца в корках открытой части северной Пацифики варьирует в пределах 237–1390 г/т (табл. 2), с максимумом в антрацитовом слое корки гайота Ханзей (DR70-9/2, $\text{Pb} = 1\,903$ г/т), что согласуется с ранее полученными нами данными по содержанию свинца в корках соседнего гайота Детройт [43]. Это выше, чем его содержание в аналогичных корках субтропических районов Пацифики. Слои корок с высоким содержанием аллотигенного материала отличаются минимальным содержанием свинца. Все островодужные Fe-Mn корки имеют весьма низкие содержания этого элемента (от 1.25 до 74.4 г/т), за исключением образца В17-43/1, где высокое содержание Pb (618 г/т) ставит его в один ряд с корками открытой части океана.

Микроэлементы

Корки северных областей Пацифики характеризуются, в среднем, более высокими средними содержаниями Be (4.13 г/т), Sc (17.0 г/т), As (172 г/т), Rb (14.8 г/т), Hf (10.2 г/т), Ta (0.49 г/т), W (48 г/т), Tl (52.8 г/т), Th (42.9 г/т), U (7.84 г/т), Zr (698 г/т),

Nb (35.5 г/т), Te (10.4 г/т), Ba (1597 г/т), но на порядок более низкими Li (10.1 г/т), по сравнению с корками вулканов КОД ($\text{Li} = 222$ г/т). Самые высокие содержания лития (796 г/т) установлены в корках массива Вулканологов (табл. 3). Средние содержания других микроэлементов в корках КОД составляют (в г/т): Be – 0.98, Sc – 6.05, As – 74.3, Rb – 33.7, Hf – 1.82, Ta – 0.14, W – 48.8, Tl – 26.5, Th – 8.68, U – 3.47, Nb – 5.4, Te – 2.34.

Содержания Sr (1113 г/т) в два раза выше, а бария (1597 г/т) немного выше в океанических корках, чем в таковых островных дуг (Sr 574 г/т, а Ba 1274 г/т, соответственно). В островодужных корках мало тория, в среднем, 0.98 г/т.

Среди островодужных корок исключение составляет проба В17-43/1 с вулкана 7.14, которая по химическому составу ближе к коркам северных областей Тихого океана (табл. 3). Она отличается от других корок вулканов КОД аномально высокими содержаниями Ni, Pb, V, Be, As, Hf, Ta, Th, Zr, Nb, что больше свойственно гидрогенным коркам. В ней также устанавливаются наиболее низкие значения модулей Mn/Fe и (Fe+Mn)/Ti, такие же, как в гидрогенных корках гайотов приэкваториальной Пацифики.

Редкоземельные элементы и иттрий

Сумма редкоземельных элементов в корках пелагических областей северной Пацифики изменяется в широких пределах от 471 до 3936 г/т (табл. 2), в среднем 1902 г/т. Это несколько ниже, чем в корках районов наиболее продуктивных залежей в приэкваториальной Пацифике (в среднем, 2232 г/т, максимум до 5100 г/т [89, 90]), но немного выше, чем в корках арктических морей (в среднем, 1811 г/т [93]). Около половины общего количества редких земель в корках северной Пацифики составляет церий (от 47 до 59 мас. %), с максимальным содержанием 2655 г/т в пробе DR2-2 (табл. 2). В островодужных корках суммарное содержание РЗЭ находится в пределах 11.5–58.3 г/т (табл. 3). Исключение составляют корки с вулкана 7.14, в которых сумма РЗЭ на один-два порядка выше (В17-43/1 – 1685 г/т и В17-43/2 – 340 г/т), которые и по другим показателям ближе к гидрогенным океаническим коркам.

Нормированные к сланцу (РААС) концентрации РЗЭ в гидрогенных корках северной Пацифики демонстрируют положительные цериевую и европиевую аномалии (рис. 5, а), тогда как островодужные корки, в большинстве случаев, фиксируют отрицательную цериевую аномалию (рис. 5, б). Отрицательная цериевая аномалия характерна для гидротермальных образований, но также может проявляться и в диагенетических ЖМО [21, 63]. Корка с вулкана 7.14

Таблица 3. Химический состав железомарганцевых корок островных дуг.

Элемент	Курильская островная дуга						Командорская дуга (массив Вулканологов)
	B17-11/1	B17-43/1	B17-43/2	B24-26	B24-33	B25-36/15	DR124-20
<i>Макроэлементы, %</i>							
Si	6.22	14.5	18.6	18.0	6.57	4.41	3.38
Al	0.03	3.08	2.53	1.62	1.94	1.76	0.96
Ca	2.09	1.53	0.97	1.13	2.14	2.45	2.25
Fe	15.5	18.2	14.1	14.4	3.72	2.49	0.88
K	0.76	0.86	1.63	2.88	1.05	0.89	0.52
Mg	1.68	0.98	1.52	2.51	2.03	1.98	1.06
Mn	28.1	11.6	13.7	13.1	38.3	41.1	45.7
Na	2.81	2.19	1.63	1.68	2.30	2.84	3.90
P	0.65	0.39	0.11	0.03	0.09	0.08	0.05
Ti	0.01	0.36	0.09	0.08	0.09	0.11	0.06
ППП	14.7	11.7	8.80	9.2	15.4	16.6	14.8
Mn/Fe	1.81	0.63	0.97	0.91	10.2	16.5	52.0
(Fe+Mn)/Ti	4358	83.0	305	361	460	383	784
<i>Рудные элементы, г/т</i>							
Co	20.8	697	534	20.2	52.3	113	15.5
Ni	27.7	2380	1222	238	182	795	41.8
Cu	3.36	305	341	33.6	35.6	111	24.0
Zn	15.8	444	584	239	150	1073	50.7
Pb	1.24	618	74.4	5.56	5.39	17.9	2.03
Mo	57.7	293	189	74.2	362	695	1091
V	19.3	470	275	67	100	354	82.0
<i>Микроэлементы, г/т</i>							
Li	126	16.1	39.7	300	362	490	796
Be	0.04	3.34	1.79	0.32	0.19	0.18	0.21
Sc	0.19	14.3	7.21	4.31	5.03	5.23	2.23
As	77.3	208	62.2	6.03	35.3	56.9	64.5
Rb	11.1	24.2	46.4	97.0	15.3	8.31	6.74
Sr	959	911	404	215	632	558	341
Hf	0.03	9.02	0.71	0.35	0.46	0.32	0.24
Ta	0.007	0.54	0.10	0.09	0.05	0.04	0.066
W	65.1	42.3	14.9	65.3	80.5	24.6	3.70
Tl	0.14	36.1	92.7	19.6	0.56	9.91	1.67
Th	0.04	46.9	2.38	1.11	0.92	0.73	0.39
U	7.44	6.97	1.72	0.37	1.79	2.54	1.24
Zr	2.90	471	44.8	14.7	19.3	18.5	12.3
Nb	0.10	28.0	1.68	0.89	0.90	0.81	0.86
Te	<ПО	12.2	0.93	0.01	0.12	0.87	<ПО
Ba	1096	1104	2025	479	2868	889	459

в южной части КОД (рис. 5, б, обр. B17-43/2) отличается от остальных островодужных корок тем, что имеет профиль, весьма сходный с таковым гидротермальных корок северной Пацифики, но при несколько более низком содержании РЗЭ.

Нормированные к PAAS [111] профили РЗЭ остальных железомарганцевых корок КОД демонстрируют заметное обогащение тяжелыми лантаноидами относительно легких, что также является указателем их гидротермальной природы. Доля тяжелых РЗЭ в островодужных корках значительно выше

(ЛРЗЭ/ТРЗЭ от 0.25 до 0.62), чем в корках открытой части Тихого океана и вулкана 7.14 (ЛРЗЭ/ТРЗЭ от 0.73 до 1.17) (табл. 2 и 3). Особняком выделяется образец DR124-20 с Командорской островной дуги, в котором отрицательная цериевая аномалия не проявлена, но в которой, как и в большинстве корок КОД, заметно обогащение тяжелыми лантаноидами относительно легких (рис. 5, б).

Нормированные к PAAS отношения иттрия к гольмию в корках пелагиали северной Пацифики находятся в узких пределах от 0.54 до 0.66, а в остро-

Таблица 3. (Окончание).

Элемент	Курильская островная дуга						Командорская дуга (массив Вулканологов)
	B17-11/1	B17-43/1	B17-43/2	B24-26	B24-33	B25-36/15	DR124-20
	<i>Редкоземельные элементы и иттрий, г/т</i>						
Y	10.1	135	36.8	8.24	15.5	21.1	6.37
La	2.48	189	40.2	7.04	9.34	11.2	3.35
Ce	3.49	932	173	11.9	15.1	17.4	7.58
Pr	0.45	48.6	9.75	1.62	2.15	2.51	0.88
Nd	1.93	192	39.6	6.59	9.30	11.1	3.86
Sm	0.39	45.1	8.58	1.47	2.10	2.55	0.86
Eu	0.10	10.4	2.08	0.34	0.57	0.69	0.24
Gd	0.55	43.8	9.32	1.69	2.57	3.41	0.97
Tb	0.07	6.71	1.41	0.25	0.37	0.50	0.15
Dy	0.55	35.5	7.85	1.55	2.42	3.21	0.94
Ho	0.16	6.64	1.59	0.33	0.51	0.71	0.21
Er	0.53	18.5	4.61	0.81	1.43	2.10	0.64
Tm	0.08	2.63	0.63	0.11	0.22	0.33	0.09
Yb	0.59	17.1	4.21	0.91	1.52	2.30	0.59
Lu	0.12	2.62	0.60	0.14	0.20	0.32	0.08
$\Sigma PЗЭ$	11.5	1550	303	34.8	47.8	58.3	20.4
La/La*	1.57	0.96	1.06	1.13	1.27	1.35	1.15
Ce/Ce*	0.76	2.24	2.02	0.82	0.78	0.76	1.02
Eu/Eu*	0.97	1.10	1.09	0.99	1.13	1.07	1.25
Y/Ho _{sn}	2.23	0.72	0.82	0.88	1.08	1.06	1.06
ЛРЗЭ/ТРЗЭ	0.25	0.86	0.73	0.62	0.49	0.38	0.46

Примечание. < ПО – ниже предела обнаружения.

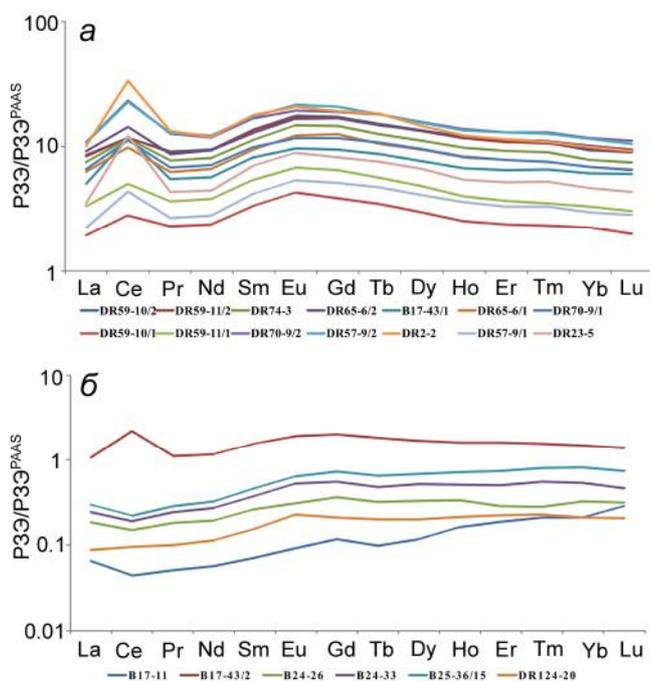


Рис. 5. Составы РЗЭ нормированные на сланец (РААС).
а – железомарганцевые корки северной части Тихого океана;
б – корки Курильской и Командорской островных дуг.

воздушных корок имеют более высокие значения, от 0.72 до 2.23 (табл. 3).

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ МИНЕРАЛЬНЫХ ФАЗ

На рис. 6 представлен макроэлементный состав фаз, экстрагированных из железомарганцевых корок. В корках гайотов и зон разломов северной Пацифики в 1-й (карбонатной) минеральной фазе преобладают Са, Mg и К. Содержание кальция в карбонатной фазе обычно находится в пределах 33.4–60.6 %, с минимальным значением (15.7 %) в образце DR59-11/1, где Са преобладает в остаточной алюмосиликатной фазе. Результаты селективного растворения показывают, что независимо от общего количества марганца в марганцевой породе его переход во вторую вытяжку в основном составляет более 93 % (табл. 4). Исключением является проба DR59-11/1, где при валовой концентрации марганца 4.06 % лишь 86.3 % от общего количества связано со второй фазой (марганцевыми оксидами), а около 12 % – с гидроксидами железа (табл. 4). В остальных пробах доля марганца, связанного с третьей (железистой) фазой, не превышает 6.56 %.

В марганцевой вытяжке кроме Mn присутствуют и существенные количества Са (до 36.6 %), Mg и К, и незначительное количество Al, Fe и P. Железомарган-

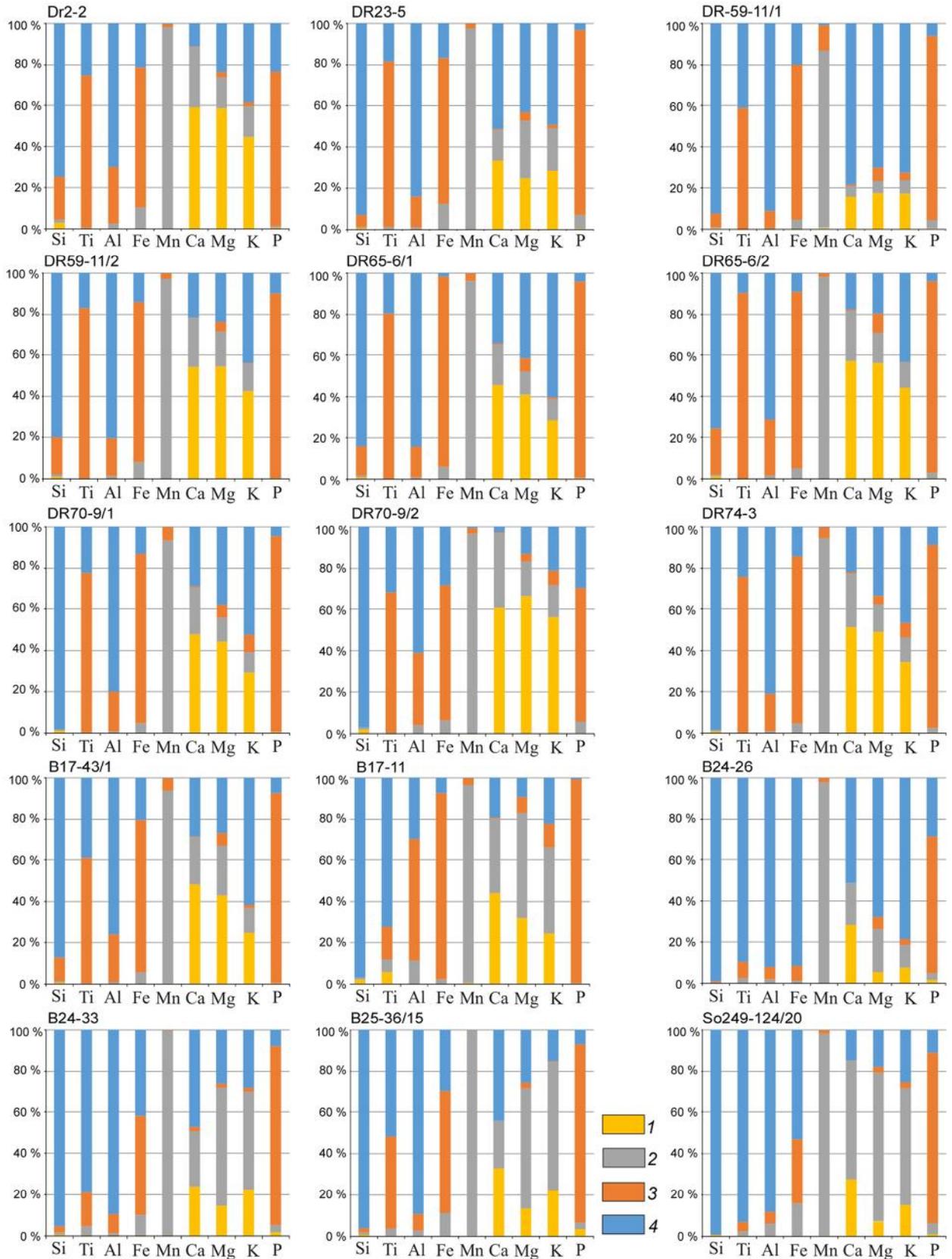


Рис. 6. Общй химический состав минеральных фаз.

1 – фаза I (карбонатная), 2 – фаза II (марганцевая), 3 – фаза III (железистая), 4 – фаза IV (алюмосиликатная). Местоположение образцов см в табл. 1 и на рис. 1.

Таблица 4. Концентрация элементов (г/т) в минеральных фазах железомарганцевых корок северной Пацифики.

Образец	DR2-2					DR70-9/2						
	Фаза I	Фаза II	Фаза III	Фаза IV	Сумма	Вал	Фаза I	Фаза II	Фаза III	Фаза IV	Сумма	Вал
	<i>Макроэлементы</i>											
Si	1962	1170	14657	53111	70900	70900	1140	583	< ПО	51467	53190	53190
Ti	0.25	43.4	8208	2774	11026	11400	0.21	40.7	5472	2531	8044	8210
Al	10.7	338	3922	9923	14194	14900	12.8	333	2897	5090	8333	8660
Fe	2.26	18152	120956	37594	176704	184200	4.76	14001	143450	61368	218824	215135
Mn	47.13	210352	3291	993.6	214684	212400	22.4	211810	6010	1552	219394	217789
Ca	11688	5889	68.9	2229	19875	20900	12403	7434	105	526	20468	21450
Mg	5350	1414	224	2159	9147	10100	5985	1540	343	1180	9048	9618
K	2598	868.2	114	2254	5834	6100	2529	716	317	949	4511	4334
P	7.73	22.5	1890	585	2505	2600	12.9	174	2046	927	3160	3305
	<i>Рудные элементы</i>											
Co	0.12	2472	109	14.2	2595	2829	0.08	1710	214	72.3	1996	2162
Ni	40.4	2218	222	28.6	2509	2774	32.9	1960	356	123	2472	2613
Cu	25.9	191	656	66.5	939	1052	20.1	102	762	229	1113	1109
Zn	16.0	239	86.4	30.2	372	435	12.5	231	440	54.3	738	712
Pb	<ПО	22.6	1059	0.87	1083	1323	<ПО	28.5	1142	34.1	1205	1506
Mo	0.08	2.42	357	52.9	412	437	0.09	3.91	622	326	952	985
V	0.11	318	180	42.3	540	524	0.121	453	406	55.0	915	923
	<i>Микроэлементы</i>											
Li	0.32	0.56	0.29	3.35	4.52	4.63	0.16	0.48	0.04	2.09	2.77	2.27
Be	0.18	0.73	3.09	0.73	4.73	4.98	0.18	0.67	5.63	0.85	7.33	7.59
Sc	0.11	0.02	15.7	3.82	19.7	16.5	0.09	0.01	14.6	2.36	17.0	16.2
As	0.43	5.57	110	64.1	180	191	0.43	3.84	210	27.1	241	280
Rb	0.91	0.95	0.06	7.92	9.84	11.6	0.83	0.62	0.01	5.11	6.57	5.09
Sr	425	866	5.64	31.7	1328	1316	427	1156	8.70	20.9	1613	1707
Hf	0.004	0.10	12.9	1.32	14.3	14.6	0.003	0.07	7.86	1.62	9.55	12.5
Ta	0.001	0.02	0.14	0.14	0.301	0.91	0.001	0.01	0.16	0.51	0.68	0.73
W	0.001	0.09	59.6	12.3	72.0	72.1	0.003	0.06	82.9	23.2	106	122
Tl	24.2	97.6	6.91	< ПО	129	121	32.6	126	1.09	0.002	160	173
Th	0.04	0.01	67.4	60.2	128	118	0.007	< ПО	20.5	4.11	24.6	29.8
U	7.24	0.69	7.44	10.0	25.4	10.7	5.13	0.81	7.09	1.42	14.5	13.0
Zr	0.01	0.18	721	88.6	810	890	0.02	0.08	612	133	745	726
Nb	0.001	0.02	44.9	10.8	55.7	61.2	0.001	0.01	49.7	6.57	56.3	54.7
Ba	5.13	1389	130	80.0	1604	1676	4.22	1668	180	157	2009	2097

Таблица 4. (Продолжение).

Образец	DR2-2					DR70-9/2						
	Фаза I	Фаза II	Фаза III	Фаза IV	Сумма	Вал	Фаза I	Фаза II	Фаза III	Фаза IV	Сумма	Вал
	<i>Редкоземельные элементы и иттрий</i>											
Y	4.19	108	42.0	16.5	171	191	3.81	98.0	72.7	13.2	188	224
La	2.32	245	37.6	49.4	334	381	1.73	209	214	12.3	437	408
Ce	0.37	1142	435	619	2196	2656	0.14	682	1303	77.9	2063	1841
Pr	0.71	54.2	16.2	24.4	95.5	116	0.47	38.2	85.1	4.29	128	111
Nd	3.76	199	65.1	89.4	357	406	2.57	145	289	15.5	452	400
Sm	1.22	41.1	16.7	28.5	87.5	99.5	0.81	25.2	62.0	4.20	92.2	93.9
Eu	0.28	8.87	4.42	5.22	18.8	22.5	0.20	5.84	16.0	1.11	23.2	20.9
Gd	1.23	40.2	17.5	21.0	79.9	89.8	0.94	28.5	49.8	4.80	84.0	88.7
Tb	0.18	6.73	3.52	2.38	12.8	14.1	0.13	4.58	6.79	0.91	12.4	14.0
Dy	0.95	33.1	22.0	9.28	65.3	68.6	0.73	25.8	37.1	5.57	69.2	73.1
Ho	0.17	6.16	4.11	1.30	11.7	12.1	0.14	4.61	5.02	1.08	10.9	13.5
Er	0.41	16.5	12.3	2.86	32.1	32.6	0.36	12.7	10.4	3.15	26.6	36.9
Tm	0.04	2.00	1.99	0.23	4.26	4.41	0.04	1.68	2.08	0.48	4.28	5.27
Yb	0.27	11.8	13.8	1.38	27.3	27.8	0.25	9.936	15.2	3.19	28.6	32.7
Lu	0.04	1.76	1.95	0.18	3.93	3.96	0.04	1.80	1.72	0.46	4.02	4.79
	DR124-20											
	<i>Макроэлементы (%)</i>											
Si	348	453	860	42436	44097	44100	208	52.8	< ПО	33507	33768	33768
Ti	< ПО	45.2	551	642	1238	1100	0.64	8.2	17.3	359	385	594.7
Al	5.21	452	1327	14888	16672	17600	2.61	539	529	7947	9018	9558
Fe	0.09	3019	16012	7918	26949	24900	2.83	1310	2567	4419	8299	8783
Mn	1076	416384	668.2	204	418332	411300	1022	450069	8462	499.0	460052	457148
Ca	7226	5131	< ПО	9803	22160	24500	5876	12320	79.9	3159	21435	22533
Mg	2412	10682	483	4624	18201	18202	778	7874	309	1948	10909	10588
K	2061	5808	32.0	1417	9318	8900	731	2758	139	1229	4857	5192
P	28.9	25.62	734	59.4	848	800	2.71	13.9	217	29.0	263	452
	DR25-36/15											
	<i>Рудные элементы</i>											
Co	0.07	90.1	12.3	3.65	106	113	0.02	12.6	2.33	2.81	17.8	15.5
Ni	13.9	750	14.9	3.66	783	795	0.02	12.6	2.33	2.81	17.8	41.8
Cu	2.72	77.7	28.9	9.03	118	110	0.34	14.6	3.43	2.51	20.9	24.0
Zn	147	931	34.6	12.4	1125	1073	1.67	37.9	1.28	9.46	50.3	50.7
Pb	< ПО	1.95	11.8	4.85	18.6	17.9	< ПО	0.47	0.26	0.61	1.34	2.03
Mo	0.06	196	481	1.57	677	694	0.09	838	244	6.12	1088	1091
V	0.12	260	60.4	30.2	351	353	0.04	65.8	5.22	16.7	87.8	82.0

Таблица 4. (Окончание).

Образец	B25-36/15					DR124-20						
	Фаза I	Фаза II	Фаза III	Фаза IV	Сумма	Вал	Фаза I	Фаза II	Фаза III	Фаза IV	Сумма	Вал
	<i>Микроэлементы</i>											
Li	435	21.9	1.80	3.35	462	490	623	139	3.02	5.38	770	796
Be	0.009	0.01	0.06	0.08	0.159	0.18	0.002	0.002	0.01	0.08	0.094	0.21
Sc	0.01	<ПО	1.36	4.06	5.43	5.23	0.006	0.01	0.32	2.02	2.36	2.23
As	1.22	0.72	50.4	0.65	53.0	56.9	1.01	2.90	48.0	1.10	53.0	64.5
Rb	0.67	2.89	0.16	4.41	8.13	8.31	0.14	1.61	0.14	4.55	6.44	6.74
Sr	138	377	0.74	59.2	575	558	60.6	292	3.94	46.3	403	341
Hf	0.001	0.003	0.14	0.22	0.364	0.31	0.001	<ПО	0.03	0.18	0.211	0.24
Ta	<ПО	0.003	0.01	0.02	0.033	0.04	<ПО	<ПО	0.002	0.05	0.052	0.07
W	<ПО	0.58	23.7	0.46	24.7	24.6	<ПО	0.23	0.81	0.20	1.24	3.70
Tl	0.29	9.29	0.22	0.06	9.86	9.91	0.02	1.52	0.13	0.04	1.71	1.67
Th	<ПО	0.001	0.58	0.22	0.801	0.73	0.001	<ПО	0.10	0.15	0.251	0.39
U	0.70	1.25	0.686	0.08	2.72	2.54	0.21	0.77	0.17	0.07	1.22	1.24
Zr	<ПО	0.07	10.3	8.58	19.0	18.5	0.009	<ПО	1.81	6.66	8.48	12.3
Nb	<ПО	0.03	0.38	0.39	0.80	0.81	<ПО	0.01	0.04	0.42	0.47	0.86
Ba	<ПО	906	10.27	43.68	960	890	<ПО	487	17.2	44.3	549	459
	<i>Редкоземельные элементы и иттрий</i>											
Y	2.64	8.62	8.25	2.58	22.1	21.1	0.58	2.76	1.46	1.62	6.42	6.37
La	0.35	7.34	2.53	2.17	12.4	11.1	0.08	1.68	0.41	1.45	3.62	3.35
Ce	0.02	7.65	5.98	4.83	18.5	17.4	0.02	2.80	1.48	3.31	7.61	7.58
Pr	0.09	0.94	0.92	0.71	2.66	2.51	0.02	0.28	0.15	0.41	0.86	0.88
Nd	0.60	3.77	4.01	3.22	11.6	11.0	0.13	1.09	0.68	1.74	3.64	3.86
Sm	0.18	0.65	1.13	0.71	2.67	2.55	0.04	0.20	0.18	0.40	0.82	0.86
Eu	0.04	0.18	0.29	0.20	0.71	0.69	0.01	0.05	0.05	0.13	0.24	0.24
Gd	0.24	1.04	1.46	0.67	3.41	3.41	0.05	0.26	0.25	0.43	0.99	0.97
Tb	0.04	0.14	0.26	0.09	0.53	0.50	0.009	0.03	0.04	0.05	0.129	0.15
Dy	0.24	0.94	1.61	0.50	3.29	3.21	0.05	0.25	0.27	0.30	0.87	0.94
Ho	0.05	0.20	0.38	0.10	0.73	0.70	0.01	0.06	0.06	0.06	0.19	0.21
Er	0.16	0.71	1.03	0.25	2.15	2.09	0.04	0.19	0.19	0.17	0.59	0.64
Tm	0.02	0.10	0.19	0.04	0.35	0.32	0.005	0.02	0.02	0.02	0.065	0.09
Yb	0.13	0.58	1.37	0.28	2.36	2.30	0.03	0.13	0.18	0.15	0.49	0.59
Lu	0.02	0.10	0.21	0.04	0.37	0.32	0.005	0.02	0.02	0.02	0.065	0.08

Примечание. < ПО – меньше предела обнаружения. Полная версия таблицы 4 доступна на сайте журнала <http://itig.as.khb.ru/POG>

цевые корки открытой части океана в своем составе содержат от 65.6 до 92.8 % железа в третьей фазе и до 28.0 % в четвертой (алюмосиликатной) фазе. До 15.8 % Fe содержится в марганцевой фазе корок.

Титан и фосфор преобладают в третьей вытяжке, показывая их связь с гидроксидной железистой фазой. Кремний и алюминий преобладают в остаточной алюмосиликатной фазе, но в значительном количестве присутствуют и в железистой фазе (рис. 6, табл. 4), что отражает их связь с алюмосиликатным аллотигенным материалом.

В островодужных корках Курильской островной дуги с первой (карбонатной) фазой также связаны Са, Mg и К, но значительная доля этих элементов связана и с остаточной алюмосиликатной фазой. Максимальное содержание кальция в карбонатной вытяжке (48.1%) установлено в пробе D17-43/1, что сравнимо с корками открытой части океана, а в остальных изменяется в узком пределе 24.0–32.6 % от его общего количества (рис. 6). Во второй (марганцевой) фазе также содержатся Са, Mg и К и ничтожное количество Fe и Al. Количество железа, перешедшего в третью вытяжку, варьирует в широких пределах от 7.34 до 92.8 %.

Например, в пробе B17-11, содержащей 15.5 % железа, его количество в третьей вытяжке составляет 90.4 %, а в пробе DR124-20, содержащей железа 0.88 %, его количество в третьей вытяжке составляет только 30.9 % (рис. 6, табл. 4). Значительный процент Ti и Fe, часть Al и подавляющая часть фосфора связаны с железистой фазой, либо с остаточной алюмосиликатной фазой. Максимальное содержание алюминия (до 59.4 %) в железистой фазе установлено в пробе B17-11. Практически весь кремний также входит в четвертую фазу (рис. 6). В корке DR124-20 с поднятия Вулканологов в фазе I установлено максимальное количество Са (57.5 %).

Титан в вернадитовых корках содержится в железистой фазе (58.6 %–90.1 % от его общего содержания). В корках, содержащих большое количество алюмосиликатной примеси, содержание титана на порядок ниже, чем в образцах корок из открытой части океана. Большая часть его (от 51.8 до 93.2 %) связана с остаточной (алюмосиликатной) фазой. Исключением является образец B17-43/1, где титан, концентрирующийся в гидроксидах железа, составляет 60.5 % от его общего количества. Валовая концентрация Ti в этой пробе составляет 0.36 % и близка к значению в образце DR59-11/1 (Ti – 0.47 %), отличающемся наибольшей примесью аллотигенного материала.

Фосфор вне зависимости от геодинамической обстановки формирования корок в большей степени связан с третьей фазой (гидроксидами железа). В этой

фазе он концентрируется в пределах от 64.8 до 98.9 % (рис. 6, табл. 4) от его общего количества в пробе. Остальной фосфор находится в остаточной (алюмосиликатной) фазе, и лишь незначительная его часть содержится в фазах I и II (в сумме не более 6.42 % от валового содержания).

Среди **рудных металлов** стратегически важным является **кобальт**, который представляет наибольший экономический интерес. В железомарганцевых корках северной Пацифики кобальт содержится преимущественно в марганцевой фазе (более 92 %) (табл. 4). Исключение составляет образец DR70-9/2, в котором его количество в этой фазе составляет 85.6 %. В островодужных образцах значительная часть кобальта (до 33.6 %, обр. B17-11) связана с железистой фазой или содержится (до 18 %, обр. B24-26) в остаточной фазе.

Никель также концентрируется в фазе марганцевых оксидов, однако некоторые образцы как открытой части океана, так и островных дуг содержат до трети количества этого элемента в фазе гидроксидов железа.

Цинк обогащает марганцевую и железистую фазы. Содержание цинка в гидроксидах железа достигает 59.6 % в корках открытой части океана и 47.5 % в островодужных образцах (табл. 4). В островодужных корках количество цинка в марганцевой фазе достигает 35.1 %, а в остаточной – 29.7 %.

Гидроксиды железа являются главными концентраторами **меди** (от 54.1 до 86.0 %) в железомарганцевых корках гайотов и разломных зон. Однако в образце DR23-5 основная её часть (63.0 %) сосредоточена в марганцевой фазе. Доля меди возрастает в марганцевой фазе корок островных дуг (от 38.1 до 70.0 %). Исключение составляет образец B17-43/1 с вулкана 7.14, в котором распределение меди по минеральным фазам близко таковому в корках открытой части океана.

Свинец более чем на 95 % концентрируется в третьей фазе во всех образцах гайотов и разломных зон, а также в образце B17-43/1 (94.8 %) вулкана 7.14 КОД.

Молибден концентрируется в железистой и остаточной (алюмосиликатной) фазах океанических корок и значительно обогащает марганцевую и железистую фазы в островодужных корках.

Ванадий обогащает марганцевую и железистую фазы в океанических корках и существенно обогащает (до 20 %) остаточную фазу в островодужных.

Группа микроэлементов в океанических корках в настоящее время не представляет экономического интереса. Однако многие из них являются индикато-

рами условий образования, а некоторые (Be, Sr, As, Tl, Th, U) представляют опасность как загрязнители окружающей среды при добыче корок, обогащении и переработке руд, что требует знания о формах нахождения микроэлементов в корках.

Литий в корках открытого океана содержится в незначительном количестве и преобладает в остаточной (алюмосиликатной) фазе (до 90,2 %). Кроме того, в двух корках (DR23-5 и DR59-11/2) около трети лития, а в пробе DR70-9/1 около 20 % общего количества лития содержится также в карбонатной фазе. В Fe-Mn корках островных дуг, где содержания Li на порядок выше (до 796 г/т), он преимущественно концентрируется в легко растворимой карбонатной фазе (до 94,2 % от всего его количества).

Бериллий в океанических корках DR2-2 и DR70-9/2 обогащает железистую фазу (65 и 77 %, соответственно), но также присутствует в марганцевой и остаточной фазах. В островодужных корках B25-36/15 и DR124-20 бериллий содержится в крайне незначительном количестве, преимущественно в железистой и остаточной фазах (табл. 4).

Скандий, содержание которого в корках открытой части северной Пацифики изменяется в пределах 13,0–20,4 г/т, концентрируется в железистой (80–85 %) и в остаточной (14–19 %) фазах. В островодужных корках он преобладает (75–85 %) в остаточной фазе и в меньшей степени – в железистой (13–25 %) (табл. 4).

Мышьяк преобладает в железистой фазе океанических (60–87 %) и островодужных (90–95 %) корок.

Рубидий в океанических корках концентрируется в остаточной фазе (77–80 %), присутствует в карбонатной (9–13 %) и марганцевой (9,4–9,6 %) фазах (табл. 4). В островодужных корках он также преобладает в остаточной (54–70 %) фазе и заметно обогащает марганцевую фазу (25–35 %). В железистой фазе в обоих типах корок рубидий практически отсутствует.

Стронций находится преимущественно в марганцевой (65–72 %) и карбонатной (15–32 %) фазах в океанических и островодужных корках. Он, практически, отсутствует в железистой фазе и в незначительном количестве (10–11 %) встречается в островодужных корках в остаточной фазе (табл. 4).

Гафний преобладает (82–90 %) в железистой фазе в океанических корках и в остаточной фазе (58–82 %) островодужных корок. Карбонатная и марганцевая фазы обоих типов корок практически не содержат гафния.

Тантал преобладает в остаточной и железистой фазах обоих типов корок.

Вольфрам полностью в обоих типах корок преобладает в железистой фазе (78–83 % – в океаниче-

ских и 64–96 % – в островодужных) и отсутствует в карбонатной фазе.

Таллий присутствует в карбонатной фазе (19–20 %), но преобладает в марганцевой фазе (76–79 %) океанических корок. В островодужных корках он полностью преобладает (88–94 %) в марганцевой фазе (табл. 4).

Торий практически отсутствует в карбонатной и марганцевой фазах обоих типов корок. В океанических корках он преобладает в железистой (53–83 %) и остаточной (17–47 %) фазах. В островодужной корке B25-36/15 КОД он также преобладает (72 %) в железистой фазе, а в массиве Вулканологов Командорской дуги – в остаточной фазе (около 58 %, в обр. DR124-20).

Значительное количество **урана** содержат карбонатная (28–35 %) и железистая (29–49 %) фазы в океанических корках. В островодужных корках, где общее содержание урана невелико, он находится преимущественно в марганцевой фазе (46–62 %) (табл. 4).

Цирконий в океанических корках преобладает в железистой (82–89 %) фазе, тогда как в островодужных в значительном количестве находится в остаточной фазе (45–78 %) (табл. 4). Подобное распределение характеризует и **ниобий**.

Барий полностью преобладает (82–94 %) в марганцевой фазе океанических и островодужных корок (табл. 4). Незначительное количество содержится в железистой (1–9 %) и остаточной (4–8 %) фазах, тогда как в карбонатной он практически отсутствует.

Редкоземельные элементы и иттрий в глубоководных образованиях открытой части океана, в основном, концентрируются в марганцевой и железистой фазах. Карбонатная фаза практически не содержит редких земель. Легкие РЗЭ максимально концентрируются в марганцевой фазе. Из них на долю лантана приходится более 70 % (табл. 4). Содержание отдельных элементов в остаточной фазе может достигать десятков процентов (до 32,6 %, для Sm в пробе DR2-2). Для большинства КМК тропических областей характерно такое распределение РЗЭ: с увеличением атомного числа элемента растет и его количество в железистой фазе, а в марганцевой – уменьшается. Но в северной Пацифике (в пробах DR70-9/1, DR70-9/2 и DR74-3) распределение РЗЭ между марганцевой и железистой фазами обратное.

Островодужные корки имеют низкие содержания РЗЭ, максимальное количество которых сосредоточено в остаточной фазе. Например, в корке B17-11 с остаточной фазой связаны от 51,3 до 91,5 % редкоземельных элементов от их общего содержания. Здесь же отмечена наиболее низкая концентрация РЗЭ в марганцевой фазе.

**РЕГИОНАЛЬНЫЕ РАЗЛИЧИЯ И ОБЩИЕ
ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ
ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА
ЖЕЛЕЗОМАРГАНЦЕВЫХ КОРКОВ**

Высокие концентрации кремния в океанических корках часто являются следствием обилия кремневой микрофауны, которая превалирует в водах северных широт Тихого океана [123], а кальция — с преобладанием карбонатной микрофауны в тропических водах [65]. В корках приэкваториальных гайотов содержание кальция (4.03 %, по [90]) почти в два раза выше, чем в корках северных широт. К тому же, в северной Пацифике большая часть кальция в корках находится в аллотигенной примеси плагиоклаза. Но одновременное возрастание содержаний карбонатного кальция и титана в гидрогенных антрацитовых корках косвенно указывает на отложение корок южнее современного их положения [101], что согласуется с данными глубоководного бурения [121]. Низкие содержания фосфора в пелагических корках северной Пацифики могут указывать на их более молодой возраст. Повсеместно в низкоширотных областях Тихого океана фосфатизированные слои ($P > 0.7$ %) в КМК являются самыми ранними и датируются верхним мелом — верхним эоценом [36, 104]. Например, в КМК Магеллановых гор содержание фосфора в нижнем антрацитовом слое находится в пределах 3.02–4.25 %, в залегающем выше сером пористом слое составляет, в среднем, 0.70 %, а в верхнем буроугольном слое корок — 0.53 % [37].

Однако древний возраст самих гайотов (82–73 млн лет) [95, 121, 129, 130] и ранее поднятая на гайоте Детройт толстая (150 мм) корка с высоким содержанием фосфора (2.25 %) [43] позволяют предполагать присутствие фосфатизированного слоя и в северной части Императорского хребта.

Высокие содержания железа и марганца (суммарно до 44.6 %), кобальта и редкоземельных элементов, низкие отношения Mn/Fe (< 5) и $(Mn + Fe)/Ti$ (35–61) характеризуют корки северной Пацифики как тождественные гидрогенным коркам гайотов приэкваториальных областей Тихого океана [18], таким как КМК Магеллановых гор. Однако существуют и большие региональные различия. В Магеллановых горах средние концентрации Mn и Fe в КМК в антрацитовом слое I-1 составляют 22.0 % и 12.4 %, а слоя I-2 — 17.0 % и 11.2 %, соответственно [37]. Пористый слой II корок Магеллановых гор содержит Mn — 22.4 %, Fe — 17.1 %, а вышележащий буроугольный слой III — Mn 23.7 %, а Fe — 17.7 %. Антрацитовые и буроугольные слои корок гайотов северной Пацифики имеют более низкие содержания Mn и повышенные Fe , по сравнению с таковыми корок Магеллановых гор [37]. В них также повышено содержание кремния

и алюминия аллотигенной алюмосиликатной примеси, поступавшей с островных дуг и континента, что обусловлено более близким расположением гайотов северной Пацифики к континентальным источникам поступления материала.

Железомарганцевые корки подводной возвышенности Шатского, расположенной между Магеллановыми горами и северным сегментом Императорского хребта, имеют промежуточный состав. Среднее содержание Mn в антрацитовых слоях корок здесь составляет 24.3 %, а Fe — 22.5 % [89]. Таким образом, прослеживаются изменения состава гидрогенных железомарганцевых корок пелагических областей Тихого океана, зависящие от широтного положения рудоконтролирующих структур, выраженные в прогрессирующем уменьшении концентрации в них марганца и увеличении железа от экватора к высокоширотным областям. В железомарганцевых корках арктических морей концентрация марганца ещё больше снижается (в среднем, до 7.67 %, при максимуме 16.7 %), а железа возрастает до 24.0 % (при среднем содержании 19.9 %) [93, 102].

Островодужные корки выделяются высокими содержаниями Mn и на порядок более низкими Ti по сравнению с корками открытой части океана (табл. 3). В островодужных корках отношение Mn/Fe низкое (от 0.63 до 52), но значения модуля $(Fe + Mn)/Ti$ высокие, от 83 до 4358 (табл. 3), как у гидротермальных ЖМО разлома Секейрос в Гватемальской котловине [18].

Кобальт во всех гидрогенных корках северной Пацифики преимущественно находится в марганцевой фазе (более 92 %), что характерно и для гидрогенных корок экваториальной Пацифики и Атлантики [105]. Однако в антрацитовом слое образца DR70-9/2 содержание кобальта в марганцевой фазе существенно меньше (85.6 %), а в железистой фазе заметно повышено до 10.7 % от валового состава. Содержание кобальта в железистой фазе КМК Магеллановых гор (гайот Говорова, до 39 %) и Маршалловых островов (гайот Зубова) некоторые авторы связывают с дополнительным поступлением его из гидротермального источника, что подкрепляется установленным присутствием тодорокита и асболан-бузерита в нижних слоях КМК [35, 112]. Однако подводная вулканическая деятельность возобновлялась в приэкваториальной Пацифике в кайнозое, о чём свидетельствуют неогенные вулканические конусы и купола на выровненной поверхности юрско-раннемеловых гайотов [38]. Она могла способствовать появлению вторичных, новообразованных 10 \AA манганатов в корках. Гидротермальные марганцевые минералы также присутствуют в самых древних слоях железомарганцевых корок и других регионов, например на Канарских островах в

Атлантическом океане [110]. В гидротермальных корках кобальт содержится не только в марганцевой, но и железистой фазе (до 55.2 % Co в корках Северо-Фиджийской котловины) [105]. В Fe-Mn корках Курильской и Алеутской островных дуг содержание кобальта в железистой фазе не столь высоко (11.7–15.4 %), и значительный его процент (3.44–15.8 %) приходится на остаточную (алюмосиликатную) фазу (табл. 4).

Высокие содержания **никеля** в гидrogenных железомарганцевых корках могут быть связаны с их ростом под водами с высокой биопродуктивностью. Никель относится к биофильным элементам, которые экстрагируются планктоном в эвфотической зоне, и содержание его в водах океана часто коррелируется с такими нутриентами, как фосфор и кремний. В поверхностных водах биопродуктивных зон океана концентрация Ni низкая [67], но с увеличением глубины возрастает за счет распада органического вещества отмирающих планктонных организмов [124, 132]. Ведущую роль в биогеохимическом цикле никеля играют диатомеи, количество которых в северных водах Тихого океана максимально. Высокие концентрации Ni определены и в быстрорастущих гидrogenных корках Охотского моря (до 9120 г/т), воды которого также отличаются высокой биопродуктивностью [24]. Существуют две основные формы нахождения Ni в морской воде – Ni^{2+} и $NiCl^+$ [68], которые легко сорбируются слабо раскристаллизованной марганцевой фазой (вернадитом), имеющей отрицательный поверхностный заряд. Наши данные показывают, что независимо от генезиса ЖМО около 90 % Ni присутствует в марганцевой фазе и лишь небольшое его количество содержится в железистой.

В то же время, значительные содержания никеля (до 4.67 %) в сорбированной форме известны и в гидротермальных ЖМО тодорокит-бёрнесситового состава [117]. Высокие содержаниями никеля (до 4 800 г/т) установлены в ЖМО с таким же минеральным составом [88] и в центральной части Тихого океана, где проявлена низкотемпературная гидротермальная деятельность [133]. В гидротермальном флюиде никель также находится в хлоридной форме [98, 107, 126], что способствует его сорбции марганцевыми оксидами.

Основная часть **меди** в гидrogenных КМК Тихого и Атлантического океанов связана с гидроксидной железистой фазой, а в гидротермальных – до 2/3 меди сосредоточено в марганцевой фазе [105]. Но корки центральной части Охотского моря (наши не опубликованные данные) большое количество (до 60 %) меди содержат в марганцевой фазе. В островодужных ЖМО высокие содержания меди, скорее

все, связаны с гидротермальным поступлением. В Северо-Фиджийской котловине содержание меди в гидротермальных Fe-Mn корках достигает 15329 г/т [117]. Сложенная 10 Å манганатом гидротермальная Mn-корка, поднятая в Алеутской островной дуге (в 47 км к ССЗ от о. Чагулан), содержит 12 511 г/т меди, которая преимущественно сорбирована (86 %) марганцевой фазой [46]. Органические соединения образуют с металлами комплексные соединения, стабилизирующие их в гидротермальных флюидах и увеличивающие поступление металлов из океанической коры в Мировой океан. Для меди такое поступление составляет 14 % от общей её годовой поставки [122]. Металлоорганические соединения (комплексы) образуют и другие металлы, такие как марганец и цинк. Все это приводит к повышению концентрации меди, связанной с оксидами марганца в ЖМО. Большинство металлов, поступающих в океан из океанической коры с гидротермальными флюидами, фиксируются в сульфидных или оксидных марганцевых минералах, хотя общий гидротермальный поток металлов считается незначительным [20, 30].

В диагенетических ЖМК рудного поля Клариян-Клиппертон известны высокие содержания **цинка**, в среднем, 1366 г/т. Гидrogenные КМК гайотов экваториальной области Тихого океана содержат цинка меньше, в среднем, около 670 г/т [90]. Распределение Zn в гидротермальных корках вулканов островных дуг крайне неравномерное (табл. 3), но его содержания могут быть значительными (до 1 073 г/т в корке B25-36/15 с вулкана 3.19), что может быть указанием на близость полиметаллических рудопроявлений. Геологическая обстановка в районе вулкана 3.19 близка таковой поля Санрайз (Sunrise) в Идзу-Бонинской островной дуге [96], где открыты полиметаллические сульфидные руды, содержащие, в среднем, 21.9 % цинка [3, 78].

Свинец концентрируется в гидrogenных корках тропических и субтропических областей Тихого океана, достигая средних содержаний 1 636 г/т [90] или 1726 г/т, при максимуме 2677 г/т [89]. В корках северной Пацифики содержания свинца ниже (237–1 903 г/т), и он находится преимущественно в железистой фазе. Максимум его содержания устанавливается в антрацитовых слоях, а минимум – в слоях корок с высоким содержанием алюмосиликатной примеси. В высокожелезистых ЖМО Северного Ледовитого океана содержания Pb еще ниже и составляют в гидrogenных корках 233–882 г/т [93], а в конкрециях – 57.6 г/т [10], что можно рассматривать как проявление широтной зональности химического состава ЖМО.

Островодужные Fe-Mn корки имеют крайне низкие содержания свинца (от 1.25 до 74.4 г/т) (табл. 3).

Исключение составляет образец В17-43/1, в котором содержание Рb составляет 618 г/т, что ставит его в один ряд с гидрогенными корками гайотов и разломных зон открытой части океана. Гидротермальные ЖМО других регионов обычно обеднены этим металлом [25, 76, 117, 134].

Молибден в океанических корках концентрируется в железистой и остаточной (алюмосиликатной) фазах и обогащает марганцевую и железистую фазы в островодужных корках. В других регионах Мирового океана Мо также, в значительной степени, связан с гидроксидами железа. Молибден также является биологически важным микроэлементом, который входит в состав конечного компонента цепи дыхательных ферментов бактерий [73]. По данным экспериментов с синтетическим δ -MnO₂ (искусственным вернадитом) сделано заключение, что оксиды марганца являются доминирующей фазой, поглощающей Мо [100]. Однако полученные нами и другими исследователями [105] данные последовательного селективного растворения природных гидрогенных Fe-Mn корок показывают, что Мо больше связан с гидроксидами Fe. В морской воде молибден находится преимущественно в форме отрицательно заряженных ионов MoO₄²⁻ [68], что неблагоприятно для его сорбции отрицательно заряженными оксидами марганца (вернадитом). В гидротермальных флюидах Мо присутствует в виде положительно заряженных хлоридных комплексов [66] и поэтому, несмотря на его низкие концентрации в гидротермальных флюидах различных геологических обстановок [94, 131], встречаются гидротермальные Mn корки с высоким содержанием молибдена (до 2 100 г/т) [115]. Можно предположить, что концентрирование Мо в железистой фазе гидрогенных ЖМО было связано с биоминерализацией (железобактериями), а в марганцевой фазе гидротермальных ЖМО – с пересыщением морской воды марганцем близ выходов гидротерм.

В северной Пацифике максимальные концентрации молибдена установлены в антрацитовых корках, в которых количество алюмосиликатного материала минимальное. По нашим результатам (табл. 2) и литературным данным [89, 90], содержание молибдена в гидрогенных корках возрастает от тропиков на север с увеличением географической широты местоположения гайотов. Но в арктическом секторе Мирового океана его содержание ниже примерно в пять раз [93]. В островодужных корках его содержание варьирует в широких пределах от 57.7 до 1 091 г/т (табл. 3), где повышенные его концентрации связываются с гидротермальной поставкой вещества [115].

Высокие содержания **ванадия** (до 1 247 г/т) в арктических гидрогенных корках связываются с оби-

лием в них гидроксидов железа [93]. С увеличением доли алюмосиликатной аллотигенной примеси содержание ванадия в гидрогенных корках резко сокращается (табл. 2). В островодужных корках содержание V не превышает 470 г/т (табл. 3). Причем увеличение содержания ванадия в корках Курильской островной дуги сопряжено с повышением концентрации цинка, что склоняет в пользу гидротермальной поставки этого элемента.

Литий – это один из тех элементов, который является индикатором гидротермальной природы ЖМО [8, 42]. Однако высокие концентрации этого элемента (200–300 г/т) известны и в диагенетических ЖМО [91]. Наличие 10Å марганцевой фазы в образцах DR23-5 и DR57-9/1 корок северной Пацифики, обогащенных литием (табл. 2), может указывать как на влияние диагенетических процессов, так и на воздействие гидротерм при их формировании. Максимальные концентрации лития установлены в корках островных дуг (табл. 3), что дополнительно свидетельствует в пользу их гидротермальной природы.

Из микроэлементного состава следует выделить **скандий**, концентрации которого в корках открытой части северной Пацифики находятся в пределах 13.0–20.4 г/т (табл. 2), что выше, чем в корках высокопродуктивной области (7 г/т, [90]) и сопоставимо с такими корок субтропической Пацифики (11.7 г/т, [89]). Наибольшие содержания скандия (до 62 г/т, среднее – 47 г/т) выявлены в корках Северного Ледовитого океана [93]), где он также связан с гидроксидами железа и с большим объемом терригенной примеси [29], что подтверждается его корреляцией с Al и Rb. В наших корках с максимальным количеством Al содержания Sc также повышены (табл. 2). Островодужные корки обеднены этим элементом.

Таким образом, зависимость состава гидрогенных ЖМО от широтного положения рудоконтролирующих структур (гайотов, подводных возвышенностей), выраженная в уменьшении концентрации марганца и прогрессирующем увеличении в них железа от экватора к высокоширотным областям, проявлена и в концентрации ряда рудных элементов, таких как кобальт, никель, свинец, молибден, ванадий, и микроэлементов (скандий), сорбируемых гидроксидами железа.

РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ КАК ИНДИКАТОРЫ УСЛОВИЙ ФОРМИРОВАНИЯ И ИСТОЧНИКОВ ВЕЩЕСТВА ЖЕЛЕЗОМАРГАНЦЕВЫХ КОРОК

Формы нахождения РЗЭ в морской воде

В морской воде редкоземельные элементы присутствуют в виде положительно заряженных моно-

карбонатных (PЗЭCO_3^+) и отрицательно заряженных дикарбонатных комплексов ($\text{PЗЭ}(\text{CO}_3)_2^-$) [68]. В меньшей степени в ней присутствуют свободные ионы лантаноидов (PЗЭ^{3+}), а также редкие в морской воде комплексы: PЗЭSO_4^+ , PЗЭОН^{+2} и PЗЭCl^{+2} . В слабо щелочных морских водах ($\text{pH} \sim 7.9$) полукристаллическая оксидная марганцевая фаза на поверхности корок, с $\text{pH}_{\text{НПЗ}} = 2.0-2.8$ (где НПЗ – нулевой поверхностный заряд), обладает сильным отрицательным зарядом и способна притягивать положительно заряженные монокарбонатные комплексы лантаноидов (PЗЭCO_3^+). Аморфные гидроксиды железа ($\text{pH}_{\text{НПЗ}} = 8.5$) формируют слабый положительный поверхностный заряд в морской воде ($\text{pH} \sim 7.9$) и будут сорбировать, в основном, отрицательно заряженные дикарбонатные комплексы $\text{PЗЭ}(\text{CO}_3)_2^-$. Известно, что воды северной Пацифики имеют более высокие содержания растворенного CO_2 и низкие значениями pH по отношению к низкоширотным водам океана [116]. Следовательно, они в большей степени могли быть обогащены моно- и дикарбонатами, образующими комплексные соединения с PЗЭ. При понижении pH в морской воде начинают преобладать положительно заряженные монокарбонатные комплексы PЗЭ, которые ассоциируются с $(\text{MnO}_2)^-$ [68]. Органическое комплексообразование элементов в глубоких горизонтах толщи морской воды, по-видимому, не имеет большого значения [103, 105].

Аномалии PЗЭ и избирательное обогащение железомарганцевых корок редкоземельными элементами

Железомарганцевые корки северной Пацифики, субтропических, тропических областей Тихого океана, а также Арктики имеют близкое распределение PЗЭ. Однако существуют и различия.

Особенностью составов PЗЭ железомарганцевых корок северных областей Тихого океана является обедненность их лантаном ($\text{La/La}^* = 0.62-1.19$, среднее – 0.94) (табл. 2) по отношению к коркам тропической (среднее $\text{La/La}^* = 1.52$) [90] и субтропической (среднее $\text{La/La}^* = 1.56$) [89] областей Пацифики. Минимальное значение лантановой аномалии (La/La^* от 0.62 до 0.75) наблюдается в антрацитовых корках или слоях, содержащих наименьшее количество аллотигенной алюмосиликатной примеси. Буроугольные слои корок, содержащие большее количество алюмосиликатного вещества, также имеют низкие величины лантановой аномалии (0.92 и 1.01 для образцов DR59-10/1 и DR59-11/1, соответственно). В островодужных (гидротермальных) корках значения La/La^* обычно выше и находятся в пределах 1.13–1.57, что может быть связано с большей скоростью их ро-

ста. Минимальное значение La/La^* (1.06) – в образце B17-43/2 смешанного генезиса. Отношение $\text{La/La}^* < 2$ в аутигенных карбонатах сипов рассматривается как показатель истощения легкими лантаноидами [64], вызванного использованием PЗЭ и, особенно, La микробальным сообществом при аэробном окислении метана [106, 125, 136].

Величина лантановой аномалии, вероятно, прямо зависела от скорости роста железомарганцевых гидрогенных корок и обратно коррелируется с содержанием в них кобальта. Коэффициент корреляции кобальта и величины лантановой аномалии для корок северной Пацифики составляет -0.76. Однако в южных регионах Тихого океана встречаются и богатые кобальтом ($\text{Co} = 22\ 317$ г/т) гидротермальные корки, содержащие Mn 44.7 %, Fe 3.49 %, значительно обогащенные лантаном ($\text{La/La}^* = 2.22$) [117]).

В субтропических областях железомарганцевые корки в большей степени обогащены церием (среднее $\text{Ce/Ce}^* = 3.32$) [89], по сравнению с другими регионами Тихого океана. Меньшее обогащение церием корок в северной Пацифике (среднее $\text{Ce/Ce}^* = 1.84$) может быть связано с дефицитом этого элемента в морской воде в данном регионе. Воды этих акваторий обогащены тонкой пелитовой взвесью [31], поступавшей с островных дуг, преимущественно глинистыми минералами группы смектита, обладающими значительной сорбционной ёмкостью [21, 71], которые могли дополнительно поглощать растворенный церий. Около 25 % всех PЗЭ в корках северных гайотов Императорского хребта и зон разломов связаны с остаточной (алюмосиликатной пелитовой) фазой [57]. Доля церия в ней достигает 31 % [59]. Высокая доля PЗЭ в остаточной алюмосиликатной фазе может встречаться и в гидротермальных корках [44].

Положительная европиевая аномалия ($\text{Eu/Eu}^* > 1$) рассматривается как признак гидротермальной природы ЖМО [61, 63]. В гидрогенных корках тропической и субтропической областей Тихого океана средние величины Eu/Eu^* составляют 1.05 и 1.03, соответственно, что указывает на квазисланцевое распределение европия. Состав корок северной Пацифики отличается более высокими значениями Eu/Eu^* (от 1.08 до 1.19, в среднем, 1.13) (табл. 2). Причиной европиевой аномалии могут быть анаэробные условия, создаваемые разлагающимся органическим веществом в диагенезе или при повышенных температурах в гидротермальных флюидах [77, 128], которые благоприятны для восстановления европия и осаждения его на поверхности марганцевых оксидов. Обогащение европием наблюдается в гидрогенных корках центральной части Охотского моря, где величина Eu/Eu^* составляет в среднем 1.21 [41], а также в арктических

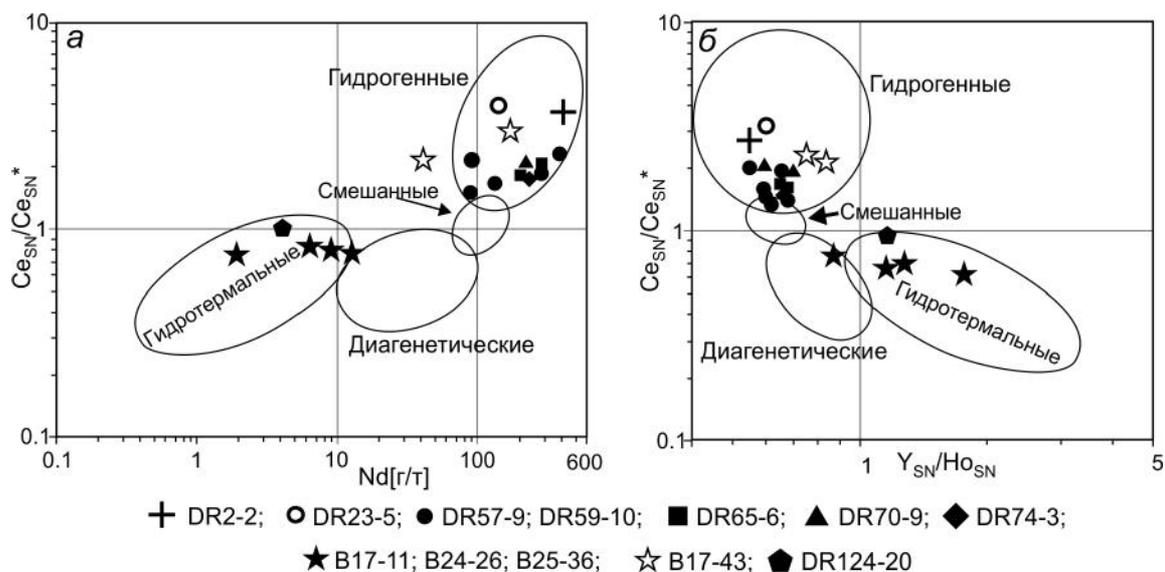


Рис. 7. Железомарганцевые корки северной Пацифики на генетических диаграммах, классифицирующих ЖМО по отношениям редкоземельных элементов, по [63].

Положение станций и глубины отбора проб см. в табл. 1 и на рис. 1.

ЖМО [93]. Такое обогащение европием обусловлено, вероятно, присутствием в корках большого количества механической примеси плагиоклазов.

В островодужных Fe-Mn корках наибольшей величиной европиевой аномалии (1.25) характеризуется образец с подводного массива Вулканологов. В остальных корках с вулканов островных дуг Eu/Eu^* изменяется от 0.97 до 1.13 (табл. 3), что ниже, чем в гидрогенных корках северной Пацифики. Ранее было высказано предположение, что долгоживущие гидротермальные флюиды были деплетированы РЗЭ, поскольку исчерпали ресурс восстановленного европия в дренируемых породах [11]. Таким образом, положительная европиевая аномалия в гидрогенных корках высоких широт, сопоставимая с её значениями в гидротермальных ЖМО, может быть и следствием участия микробиоты в создании восстановительной среды, благоприятной для осаждения марганца и ускоренного роста корок. Об этом также свидетельствуют и данные о распределении лантана в железомарганцевых корках.

Величина иттриевой аномалии, выраженная отношением Y_{SN}/Ho_{SN} , в гидрогенных морских ЖМО, по данным М. Бау с соавторами [63], находится в пределах 0.61–0.91. Для гидрогенных корок северной Пацифики значения иттриевой аномалии также, в большинстве случаев, укладываются в эти пределы, и только в некоторых антрацитовых корках они немного ниже (0.54–0.59). Причиной фракционирования Ho и Y в водах северной Пацифики могло быть преимуще-

ственное поглощение гольмия коллоидными частицами Fe-Mn оксигидроксидов в связи с меньшей устойчивостью комплексных соединений гольмия в морской воде по сравнению с соединениями иттрия [26, 62]. В гидротермальных ЖМО отношение Y_{SN}/Ho_{SN} обычно больше единицы [63]. Однако в некоторых представленных здесь островодужных корках эта величина меньше 0.9 (табл. 3), что может быть связано с присутствием гидрогенной составляющей. Это подтверждается повышенным отношением ЛРЗЭ/ТРЗЭ. В островодужных корках отношение ЛРЗЭ/ТРЗЭ изменяется от 0.25 до 0.49 (табл. 3), но в корке вулкана 7.14. (обр. 17-43/2) эта величина составляет 0.73, что близко к значению этого показателя (в среднем, 0.94) для гидрогенных корок северной Пацифики.

На классификационных диаграммах зависимости величины цериевой аномалии от содержания Nd (рис. 7, а) и от величины иттриевой аномалии (рис. 7, б) наблюдается четкое разделение составов (гидрогенных) корок гайотов и локальных разломов и (гидротермальных) корок островных дуг. Исключение составляют корки со станции В17-43 на склонах вулкана 7.14 Курильской дуги, которые попадают в поле гидрогенных ЖМО. Своеобразие корок вулкана 7.14 отмечалось выше и по другим геохимическим показателям, что требует дополнительного изучения.

Как было показано ранее, иттрий и РЗЭ сорбируются из морской воды в большой степени гидроксидами железа [21]. Однако часть РЗЭ связывается с марганцевыми оксидами [57, 119]. Алюмосиликатная

фаза также играет существенную роль в концентрации РЗЭ в гидротермальных ЖМО. Валовый состав этих ЖМО отражает сумму РЗЭ в железистой (гидрогенной) и алюмосиликатной фазах [44].

Увеличение доли РЗЭ в остаточной фазе отмечено в ЖМО Андаманского моря в Индийском океане [119]. Последние исследования показывают, что типичные гидрогенные корки, формировавшиеся на значительном удалении от континента, имеют равнозначное (50/50) распределение РЗЭ между марганцевой и железистой фазами. Для корок смешанного гидротермально-гидрогенного типа, росших в пределах срединно-океанических хребтов, доля РЗЭ, связанных с гидроксидами железа, повышена, тогда как в чисто гидротермальных корках РЗЭ приурочены к марганцевой фазе [120].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Распространенные на гайотах и в локальных разломных зонах северной Пацифики железомарганцевые корки по минералогии и геохимическим показателям сравнимы с гидрогенными корками других областей Тихого океана. Глубины отложения железомарганцевых корок не установлены, так как многие подняты без субстрата, а форма обломков указывает на частое разрушение первичных корковых залежей и смещение их вниз по склону.

Наличие кондиционных по толщине железомарганцевых корок в пределах гайотов и разломных зон северной Пацифики и их минеральное и геохимическое сходство с гидрогенными корками приэкваториальной Пацифики расширяют перспективы этих площадей океана на поиски комплексных полиметаллических железомарганцевых руд и в северных бассейнах и являются основанием для расширения работ по изучению ЖМО в этом регионе. Недостаточно изученным остается вопрос о распространении гидрогенных корок в пределах окраинных морей Дальнего Востока России. По нашим наблюдениям, их объем может быть довольно значительным.

При едином минеральном составе гидрогенных корок различных областей Тихого океана наблюдаются региональные и локальные вариации в накоплении химических элементов, которые обусловлены первичной биопродукцией поверхностных вод и соучастием гидротерм, влиявших на поступление металлов и других элементов и скорости роста железомарганцевых корок. Установлена зависимость состава гидрогенных ЖМО от широтного положения рудоконтролирующих структур (гайотов, подводных возвышенностей), выраженная в уменьшении концентрации марганца и прогрессирующем увеличении в них железа от экватора к высокоширотным областям, проявлена она

и в концентрации ряда рудных элементов, таких как кобальт, никель, свинец, молибден, ванадий, и микроэлементов (скандий), сорбируемых гидроксидами железа. Первичная биопродуктивность северных вод, вероятно, определяла формы нахождения рудных, редкоземельных элементов и микроэлементов и образование органометаллических комплексов, в результате чего происходит сепаратное обогащение одной из минеральных фаз тем или иным элементом.

Предыдущие исследования объясняли распределение элементов между двумя основными фазами (оксигидроксидами марганца и железа) простой моделью сорбции, связанной с неорганическим нахождением элементов в морской воде [105]. Свободные катионы щелочных и щелочноземельных металлов, Co, Ni, Zn и, частично, Y, преимущественно сорбируются в гидрогенных корках на отрицательно заряженной поверхности слабо раскристаллизованной марганцевой фазы. Все нейтральные или отрицательно заряженные катионы (Cd, Hg, Tl (I)), карбонатные комплексы (Cu, Y, Pb и U), гидроксиды (Be, Sc, Ti, Fe, Zr, Nb, In, Sn, Sb, Te, Hf, Ta, Bi, Th, Tl(III)), а также оксианионы (V, Cr, As, Se, Mo, W) связываются с положительно заряженной поверхностью железистой аморфной фазы.

Морская вода недонасыщена марганцем от 1 000 до 10 000 раз [52], и прямое осаждение диоксида марганца из водной толщи на твердый субстрат невозможно. Для осаждения одного из главных сорбентов (оксидиоксида марганца) необходим катализатор, которым выступает органическое вещество, питающее марганцеоксилирующие бактерии [73]. Северные области Тихого океана более биопродуктивны, по сравнению с тропическими областями [74], а количество реакционно-способного органического вещества ($C_{орг}$), поступающего на дно в северных широтах, в разы выше, что стимулирует развитие донной микробиоты и бактерий, играющих ведущую роль в биоминерализации и формировании Fe-Mn отложений [73, 135].

По концентрации кобальта большая часть изученных образцов корок северной Пацифики не соответствуют кобальтбогатому типу, распространенному в высокопродуктивной зоне коркового оруденения. Однако они в той или иной мере обогащены отдельными стратегическими металлами, либо имеют их концентрации, близкие к таковым богатых металлами ЖМО тропических областей Тихого океана, что позволяет рассматривать железомарганцевые корки северной Пацифики как экономически значимые.

Содержание кобальта в гидрогенных корках зависит от их скорости роста [109]. Чем ниже скорости роста, тем выше содержания кобальта, что позволило предложить кобальтовый хронометр для оценки скорости роста ЖМО [75, 82, 109]. Определенные с его

помощью скорости роста ЖМО хорошо согласуются с данными изотопной и магнитной геохронологии [139]. Полученные нами данные позволяют предполагать более высокие скорости роста гидrogenных ЖМО в северной Пацифике, связанные как с высокой биопродуктивностью, так и с дополнительным поступлением эндогенного вещества. В центральной части Охотского моря, являющегося одним из самых высокобиопродуктивных окраинных морей [127], установлены толстые гидrogenные железомарганцевые корки вернадитового состава. Но среднее содержание кобальта в них составляет всего 386 г/т, при соотношении содержаний марганца и железа (24.0 % и 11.9 % [41]), почти эквивалентном КМК приэкваториальных областей.

Концентрации стратегических рудных металлов и микроэлементов в корках гайотов и зон разломов северной Пацифики, в целом, близки к таковым в гидrogenных морских ЖМО, а в корках Курильской и Командорской дуг – к гидротермальным коркам других регионов. Содержание кобальта в железистой фазе железомарганцевых корок Императорского хребта, возможно, отражает дополнительный гидротермальный поток вещества, участвующего в валовом химическом составе гидrogenных железомарганцевых корок. В островных дугах (Курильской, Алеутской) подводные гидротермы и высокотемпературные ювенильные флюиды способствовали выносу марганца и некоторых рудных металлов из ранее накопившихся богатых органическим веществом осадочных толщ, что также определяло специфический минеральный и химический состав гидротермальных корок. Такие же процессы могли осуществляться в периоды вулканотектонических активизаций отдельных подводных горных сооружений как на гайотах высокопродуктивной зоны коркового оруденения, так и в зонах разломов северной Пацифики. Гидротермальные ЖМО локально могут выделяться повышенным накоплением Mn, Cu, Ni, Co и, особенно, Li, что является типичным для таких образований. Однако обогащение железомарганцевых корок Cu, Ni и Mo может быть следствием активного участия микробиоты в их накоплении. Высокие содержания экологически опасных элементов (Be, As, Tl, Th, U) обычно выше в гидrogenных океанических корках.

Наши данные показывают, что высокоширотные гидrogenные корки могут содержать от 20 до 70 % отдельных РЗЭ в марганцевой фазе. Гидротермальные островодужные корки в оксидах марганца содержат лишь отдельные редкие земли (до 60 % La), а большинство РЗЭ, как и в окраинноморских ЖМО, сосредоточено в остаточной алюмосиликатной фазе (до 92 % отдельных РЗЭ). Истощение лантаном ги-

дрогенных корок также может являться отражением активного участия микроорганизмов в формировании железомарганцевой минерализации.

Морфология фрагментов железомарганцевых корок открытой северной части Тихого океана указывает на разрушение основных корковых залежей, что может способствовать, в определенных условиях, формированию железомарганцевых океанских россыпей. Этот вопрос разрешим только при детальном геологическом изучении перспективных участков в северной Пацифике.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 18-17-00015, <https://rscf.ru/project/18-17-00015/>

Железомарганцевые корки с РЗ Амлия Рат и Стейлмейт, а также гайотов Детройт, Ханзей и Сьюзей были драгированы в ходе экспедиции нис «Sonne» So249 по проекту «Беринг», поддержанному BMBF Германии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андреев С.И., Аникеева Л.И., Александров П.А. Талассохимия и Fe-Mn рудогенез Мирового океана // Геология и полез. ископаемые. 2008. № 1. С. 5–18.
2. Андреев С.И., Аникеева Л.И., Казакова В.Е., Смирнов А.Н. Минерально-сырьевые ресурсы Мирового океана и перспективы их освоения // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. 2011. № 6. С. 7–18.
3. Андреев С.И. Минерально-сырьевой потенциал дальневосточных морей и перспективы его освоения // Геология и полез. ископаемые Мирового океана. 2014. Т. 38, № 4. С. 5–23.
4. Андреев С.И., Черкашев Г.А. Минеральные ресурсы глубоководных районов Мирового океана: состояние проблемы изучения и освоения // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. 2018. № 1. С. 10–15.
5. Андреев С.И. Основы минерагении океана // Геология и полез. ископаемые Мирового океана. 2020. Т. 16, № 2. С. 3–23.
6. Астахова Н.В., Саттарова В.В. Геохимия железомарганцевых образований центральной части Охотского моря // Вулканогеология и сейсмология. 2005. № 3. С. 29–33.
7. Батурин Г.Н. Геохимия железомарганцевых конкреций океана. М.: Наука, 1986. 328 с.
8. Батурин Г.Н. Руды океана. М.: Наука, 1993. 303 с.
9. Батурин Г.Н., Дубинчук В.Т., Савельев Д.П., Деркачев А.Н., Цуканов Н.В., Золотых Е.О. Железомарганцевые корки на дне Берингова моря // Докл. АН. 2010. Т. 435, № 2. С. 225–229.
10. Батурин Г.Н. Вариации состава железомарганцевых конкреций Карского моря // Океанология. 2011. Т. 51, № 1. С. 153–161.
11. Батурин Г.Н., Дубинчук В.Т., Рашидов В.А. Особенности распределения микроэлементов в железомарганцевых корках со дна Охотского моря // Докл. АН. 2011. Т. 440, № 2. С. 213–219.
12. Батурин Г.Н., Дубинчук В.Т., Рашидов В.А. Железомарган-

- цевые корки Охотского моря // *Океанология*. 2012. Т. 52, № 1. С. 95–108.
13. Бережная Е.Д., Дубинин А.В., Зологина Е.Н., Михайлик Е.В. Геохимия элементов платиновой группы в железомарганцевой корке гайота Детройт, Тихий океан // *Океанология*. 2021. Т. 61, № 1. С. 106–115.
DOI:10.31857/S0030157421010032
14. Богданов Ю.А., Лисицын А.П., Сагалевич А.М., Гурвич Е.Г. Гидротермальный рудогенез океанского дна. М.: Наука, 2006. 527 с.
15. Бондаренко В.И., Рашидов В.А. Подводная газо-гидротермальная активность в пределах Курильской островной дуги // *Геосистемы переходных зон*. 2021. Т. 5, № 1. С. 4–13.
16. Волохин Ю.Г., Михайлик П.Е., Михайлик Е.В. Минералы в марганцевых образованиях вулкана Беляевского (Японское море) // *Тихоокеан. геология*. 2020. Т. 39, № 4. С. 53–76.
DOI:10.30911/0207-4028-2020-39-4-53-76.
17. Гавриленко Г.М., Храмов С.В. Железомарганцевые образования склонов Курильской островной дуги // *Вулканология и сейсмология*. 1986. № 2. С. 97–100.
18. Гайоты Западной Пацифики и их рудоносность / Ю.Г. Волохин, М.Е. Мельников, Э.Л. Школьник и др., М.: Наука, 1995. 368 с.
19. Геолого-геофизический атлас Курило-Камчатской островной системы / Ред. К.Ф. Сергеев, М.Л. Красный. Л.: ВСЕГЕИ, 1987. 36 л.
20. Гурвич Е.Г. Металлоносные осадки Мирового океана. М.: Науч. мир, 1998. 340 с.
21. Дубинин А.В. Геохимия редкоземельных элементов в океане. М.: Наука, 2006. 360 с.
22. Железомарганцевые конкреции центральной части Тихого океана. М.: Наука, 1986. 340 с.
23. 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.
24. Иванова Ю.М., Михайлик П.Е., Михайлик Е.В., Зарубина Н.В., Блохин М.Г. Вещественный состав и условия формирования железомарганцевых корок хребта Зонне (Курильская котловина, Охотское море) // *Геология и геофизика*. 2019. Т. 60, № 9. С. 1292–1309.
25. Кобальтбогатые руды Мирового океана. СПб.: ВНИИОкеангеология, 2002. 167 с.
26. Константинова Н.П., Ханчук А.И., Михайлик П.Е., Сколотнев С.Г., Иванова Е.В., Бич А.С., Черкашев Г.А. Новые данные о составе железомарганцевых корок разлома Долдрамс, центральная Атлантика // *Докл. АН. Науки о Земле*. 2021. Т. 496, № 2. С. 1–5.
27. Контракт на разведку кобальтоносных железомарганцевых корок между Международным органом по морскому дну и Министерством природных ресурсов и экологии Российской Федерации. М., 2015. 47 с.
28. Кронен Д. Подводные минеральные месторождения. М.: Мир, 1982. 392 с.
29. Левитан М.А. Скорости седиментации отложений последних пяти морских изотопных стадий в Северном Ледовитом океане // *Океанология*. 2015. Т. 55, №. 3. С. 470–470.
DOI:10.7868/S0030157415030119
30. Лисицын А.П., Богданов Ю.А., Гордеев В.В. и др. / Гидротермальные системы и осадочные формации срединно-океанических хребтов Атлантики. М.: Наука, 1993. 256 с.
31. Лисицын А.П. Ледовая седиментация в Мировом океане. М.: Наука, 1994. 448 с.
32. Мелекесцев И.В. Особенности геоморфологии и истории формирования массива Вулканоолов в Беринговом море (новая версия) // *Вестн. КРАУНЦ. Науки о Земле*. 2013. Вып. 23. № 1. С. 200–211.
33. Мельников М.Е. Строение и вещественный состав железомарганцевых образований гайота Йомей (Императорский хребет) // *Кобальтоносные железомарганцевые корки Тихого океана*. СПб.: ВНИИОкеангеология, 1993. С. 47–57.
34. Мельников М.Е., Попова Т.В., Мечетин А.В., Куров В.А. Осадочные рудоносные тела гайотов Йомей и Нинтоку (Императорский Хребет) // *Кобальтоносные железомарганцевые корки Тихого океана*. СПб.: ВНИИОкеангеология, 1993. С. 38–46.
35. Мельников М.Е. Месторождения кобальтоносных марганцевых корок. Геленджик: ФГУП ГНЦ «Южморгеология», 2005. 230 с.
36. Мельников М.Е., Плетнев С.П. Возраст и условия формирования кобальтоносных марганцевых корок на гайотах Магеллановых гор // *Литология и полез. ископаемые*. 2013. № 1. С. 3–16.
37. Мельников М.Е., Авдонин В.В., Плетнев С.П., Седышева Т.Е. Погрешенные конкреции Магеллановых гор // *Литология и полез. ископаемые*. 2016. № 1. С. 3–15.
38. Мельников М.Е., Плетнев С.П., Анохин В.М., Седышева Т.Е., Иванов В.В. Вулканические постройки на гайотах Магеллановых гор (Тихий океан) // *Тихоокеан. геология*. 2016. Т. 35, № 6. С. 46–53.
39. Мери Д. Минеральные богатства океана. М.: Прогресс, 1969. 440 с.
40. Минеральные ресурсы Мирового океана: концепция изучения и освоения (на период до 2020 г.) / Гл. ред. С.И. Андреев. СПб.: ВНИИОкеангеология, 2007. 97 с.
41. Михайлик П.Е., Деркачев А.Н., Чудаев О.В., Зарубина Н.В. Железомарганцевые корки подводных возвышенностей трога Кашеварова (Охотское море) // *Тихоокеан. геология*. 2009. Т. 28, № 1. С. 32–43.
42. Михайлик П.Е., Михайлик Е.В., Зарубина Н.В., Барин Н.Н., Съедин В.Е., Леликов Е.П. Вещественный состав и распределение РЗЭ в железомарганцевых корках подводных возвышенностей Беляевского и Медведева (Японское море) // *Тихоокеан. геология*. 2014. Т. 33, № 3. С. 3–16.
43. Михайлик П.Е., Ханчук А.И., Михайлик Е.В., Барин Н.Н., Зарубина Н.В. Самородное золото в железомарганцевых корках гайота Детройт (Императорский хребет, Тихий океан) // *Вестн. ДВО РАН*. 2014. №4. С. 13–24.
44. Михайлик П.Е., Михайлик Е.В., Зарубина Н.В., Блохин М.Г. Распределение редкоземельных элементов и итрия в гидротермально-осадочных железомарганцевых корках Японского моря по результатам фазового анализа // *Геология и геофизика*. 2017. Т. 58. С. 1928–1943.
45. Михайлик П.Е., Вишневская И.А., Михайлик Е.В., Блохин М.Г., Червяковская М.В., Рашидов В.А., Жень С. Генезис и изотопный состав Nd железомарганцевых образований Охотского моря и Курильской островной дуги // *Геология и геофизика*. 2021. Т. 62. С. 1309–1326.
DOI:10.15372/GiG2020146

46. Михайлик П.Е., Ханчук А.И., Михайлик Е.В., Рашидов В.А. Распределение химических элементов в минеральных фазах железомарганцевых корок с-з Пацифики // Докл. АН. 2022. Т. 504, № 1. С. 34–40.
DOI: 10.31857/S2686739722050097
47. Остапенко В.Ф. Некоторые аспекты новейшей истории прикурильской части Охотского моря в свете изучения подводных вулканов этого региона // Вулканизм Курило-Камчатского региона и о. Сахалин. Южно-Сахалинск: Изд-во ДВНЦ АН СССР, 1976. С. 34–74.
48. Остапенко В.Ф. Подводные вулканы прикурильской части Охотского моря, и их значение для понимания новейшей истории этого региона // Докл. АН СССР. 1978. Т. 242, № 1. С. 168–171.
49. Остапенко В.Ф., Кичина Е.Н. Латеральные вариации петрографического состава лав наземных и подводных вулканов Большой Курильской дуги // Рельеф и вулканизм Курильской островодужной системы. Владивосток: Изд-во ДВНЦ АН СССР, 1982. С. 74–90.
50. Подводный вулканизм и зональность Курильской островной дуги / Отв. ред. акад. Ю.М. Пушаровский. М.: Наука, 1992. 528 с.
51. Рашидов В.А., Пилипенко О.В., Петрова В.В. Петромагнитные и петрографо-минералогические исследования горных пород, драгированных на подводных вулканах Охотоморского склона северной части Курильской островной дуги // Физика Земли. 2016. № 4. С. 84–106.
52. Савенко В.С. Физико-химический анализ процессов формирования железомарганцевых конкреций в океане. М: ГЕОС, 2004. 150 с.
53. Селиверстов Н.И. Геодинамика зоны сочленения Курило-Камчатской и Алеутской островных дуг. Петропавловск-Камчатский: Изд-во КамГУ им. Витуса Беринга, 2009. 191 с.
54. Сметанникова О.Г., Франк-Каменецкий В.А. Возможности рентгенодифракционных методов при диагностике гидроксидов марганца // Методы дифракционных исследований кристаллических материалов. Новосибирск: Наука, СО, 1989. С. 100–107.
55. 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 полез. ископаемые. 1989. № 4. С. 30–40.
56. Федорченко В.И., Абдурахманов А.И., Родионова Р.И. Вулканизм Курильской островной дуги: геология и петрогенезис. М.: Наука, 1989. 237 с.
57. 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 // Докл. АН. 2015. Т. 465, № 4. С. 479–483.
58. Чухров Ф.В., Горшков В.А., Дриц В.А. Гипергенные окислы марганца. М.: Наука, 1989. 208 с.
59. Alibo D.S., Nozaki Y. Rare earth elements in seawater: Particle association, shale-normalization, and Ce oxidation // Geochim. Cosmochim. Acta. 1999. V. 63. P. 363–372.
[https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(98\)00279-8](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(98)00279-8).
60. Andreev S.I., Babaeva S.F. Mineral Resources of the ocean: a pragmatismal reality of the foreseeable future or geopolitical phantom // J. Siberian Federal University. Engineering & Technologies. 2014. V. 7, N 5. P. 501–511.
61. Bau M. Rare-earth element mobility during hydrothermal and metamorphic fluid rock interaction and the significance of the oxidation state of europium // Chem. Geol. 1991. V. 93. P. 219–230. [http://dx.doi.org/10.1016/0009-2541\(91\)90115-8](http://dx.doi.org/10.1016/0009-2541(91)90115-8)
62. Bau M., Dulski P., Moller P. Yttrium and holmium in South Pacific Seawater: Vertical distribution and possible fractionation mechanisms // Chem. Erde. 1995. V. 55. P. 1–15.
63. Bau M., Schmidt K., Koschinsky A., Hein J.R., Kuhn T., Usui A. Discriminating between different genetic types of marine ferro-manganese crusts and nodules based on rare earth elements and yttrium // Chemical Geol. 2014. V. 381. P. 1–9.
<https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2014.05.004>
64. Bayon G., Lemaître N., Barrat J.A., Wang X., Feng D., Duperron S. Microbial utilization of rare earth elements at cold seeps related to aerobic methane oxidation // Chem. Geol. 2020. V. 555, 119832. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2020.119832>
65. Berger W.H., Adelseck Jr C.G., Mayer L.A. Distribution of carbonate in surface sediments of the Pacific Ocean // J. Geophys. Res. 1976. V. 81. P. 2617–2627.
<https://doi.org/10.1029/JC081i015p02617>
66. Brugger J., Liu W., Etschmann B., Mei Y., Sherman D.M., Testemale D. A review of the coordination chemistry of hydrothermal systems, or do coordination changes make ore deposits? // Chem. Geol. 2016. V. 447. P. 219–253.
<https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.10.021>
67. Bruland K.W. Oceanographic distributions of cadmium, zinc, nickel, and copper in the North Pacific // Earth Planet. Sci. Lett. 1980. V. 47, N 2. P. 176–198.
[https://doi.org/10.1016/0012-821X\(80\)90035-7](https://doi.org/10.1016/0012-821X(80)90035-7)
68. Byrne R.H. Inorganic speciation of dissolved elements in seawater: the influence of pH on concentration ratios // Geochem. Trans. 2002. V. 3, N 2. P. 11–16.
<https://doi.org/10.1186/1467-4866-3-11>
69. Clague D., Dalrymple G.B. The Hawaiian-Emperor volcanic chain. Part I. Geologic evolution // USGS professional paper 1350. 1987. P. 5–54.
70. Conrad T., Hein J.R., Paytan A., Clague D.A. Formation of Fe-Mn crusts within a continental margin environment // Ore Geol. Rev. 2017. V. 87. P. 25–40.
<https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2016.09.010>
71. Coppin F., Berger G., Bauer A., Castet S., Loubet M. Sorption of lanthanides on smectite and kaolinite // Chem. Geol. 2002. V. 182. P. 57–68.
[https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(01\)00283-2](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(01)00283-2)
72. Development of geological models for the Clarion Clipperton Zone polymetallic nodule deposits // ISA technical studies, 6. 2015. Fountain Valley, CA: Kingston.
<https://isa.org.jm/files/files/documents/tstudy6.pdf>
73. Ehrlich H.L., Newman D.K. Geomicrobiology. CRC Press. 2009. 606 p.
74. Falkowski P.G. Wilson C. Phytoplankton productivity in the North Pacific ocean since 1900 and implications for absorption of anthropogenic CO₂ // Nature. 1992. V. 358. P. 741–743.
<https://doi.org/10.1038/358741a0>
75. Finney B., Heath G.R., Lyle M. Growth rates of manganese-rich nodules at MANOP Site H (Eastern North Pacific) // Geochim. Cosmochim. Acta. 1984. V. 48. P. 911–919.
[https://doi.org/10.1016/0016-7037\(84\)90184-4](https://doi.org/10.1016/0016-7037(84)90184-4)

76. 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. <https://doi.org/10.1016/j.margeo.2005.09.005>
77. Freslon N., Bayon G., Toucanne S., Bermall S., Bollinger C., Chéron S., Etoubleau J., Germain Y., Khripounoff A., Ponzer E., Rouget M.-L. Rare earth elements and neodymium isotopes in sedimentary organic matter // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2014. V. 140. P. 177–198. DOI:10.1016/j.gca.2014.05.016
78. Fuchs S., Hannington M.D., Petersen S. Diving gold in seafloor polymetallic massive sulfide systems // *Miner Deposita.* 2019. V. 54. P. 789–820. <https://doi.org/10.1007/s00126-019-00895-3>
79. Glasby G.P., Stüben D., Jeschke G., Stoffers P., Garbeschönberg C.-D. A model for the formation of hydrothermal manganese crusts from the Pitcairn Island hotspot // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1997. V. 61, N 21. P. 4583–4597. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(97\)00262-7](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(97)00262-7)
80. Glasby G.P., Cherkashov G.A., Gavrilenko G.M., Rashidov V.A., Slotsov I.B. Submarine hydrothermal activity and mineralization on the Kurile and western Aleutian island arcs, N.W. Pacific // *Mar. Geol.* 2006. V. 231, N 1–4. P. 163–180. <https://doi.org/10.1016/j.margeo.2006.06.003>
81. Glasby G.P., Ren X., Shi X., Pulyaeva I.A. Co-rich Mn crusts from the Magellan Seamount cluster: the long journey through time. *Geo-Mar Lett.* 2007. V. 27. P. 315–323. <https://doi.org/10.1007/s00367-007-0055-5>
82. Halbach P.E., Segl M., Puteanus D., Mangini A. Co-fluxes and growth rates in ferromanganese deposits from Central Pacific seamount areas // *Nature.* 1983. V. 304. P. 716–719. <https://doi.org/10.1038/304716a0>
83. Halbach P.E., Jahn A., Cherkashov G. Marine Co-rich ferromanganese crust deposits: Description and formation, occurrences and distribution, estimated world-wide resources / R. Sharma (eds) // *Deep-Sea Mining*. Springer, Cham. 2017. P. 65–141. https://doi.org/10.1007/978-3-319-52557-0_3
84. Hein J.R., Gibbs A.E., Clauge D.A., Torresan M. Hydrothermal mineralization along submarine rift zones, Hawaii // *Marine Georesources and Geotechnology.* 1996. V. 14. P. 177–203.
85. Hein J.R., Koschinsky A., Bau F.T., Manheim J.-K., Kang, Roberts L. Cobalt-rich ferromanganese crusts in the Pacific // *Handbook of Marine Mineral Deposits / D.S. Cronan (ed.)*. 2000. CRC Press, Boca Raton, Fla. P. 239–279
86. Hein J.R., Koschinsky A., Halliday A.N. Global occurrence of tellurium-rich ferromanganese crusts and a model for the enrichment of tellurium // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2003. V. 67, N 6. P. 1117–1127. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(02\)01279-6](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(02)01279-6)
87. Hein J.R., Koschinsky A., McIntyre B.R. Mercury- and silver-rich ferromanganese-oxides, Southern California Borderland: Deposit model and environmental implications // *Econ. Geol.* 2005. V. 100. P. 1151–1168. doi:10.2113/gsecongeo.100.6.1151
88. Hein J.R., Schulz M.S., Dunham R.E., Stern R.J., Bloomer S.H. Diffuse flow hydrothermal manganese mineralization along the active Mariana and southern Izu-Bonin arc system, western Pacific // *J. Geophys. Research.* 2008. V. 113, B08S14. doi:10.1029/2007JB005432
89. Hein J.R., Conrad T.A., Frank M., Christl M., Sager W.W. Copper-nickel-rich, amalgamated ferromanganese crust-nodule deposits from Shatsky Rise, NW Pacific // *Geochem. Geophys. Geosyst.* 2012. V. 13, Q10022. doi:10.1029/2012GC004286
90. Hein J.R., Mizell K., Koschinsky A., Conrad T.A. Deep-ocean mineral deposits as a source of critical metals for high- and green-technology applications: comparison with land-based resources // *Ore Geol. Rev.* 2013. V. 51. P. 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2012.12.001>
91. Hein J.R., Koschinsky A. 13.11 – Deep-ocean ferromanganese crusts and nodules / Editor(s): D. Heinrich, Karl K. Holland, Turekian // *Treatise on Geochemistry (Second Edition)*: Elsevier, 2014. P. 273–291. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-095975-7.01111-6>
92. Hein J.R., Conrad T., Mizell K., Banakar V.K., Frey F.A., Sager W.W. Controls on ferromanganese crust composition and reconnaissance resource potential, Ninetyeast Ridge, Indian Ocean // *Deep-Sea Res. I.* 2016. V. 110. P. 1–19. <https://doi.org/10.1016/j.dsr.2015.11.006>
93. Hein J.R., Konstantinova N., Mikesell M., Mizell K., Fitzsimmons J.N., Lam P.J., Jensen L.T., Xiang Y., Gartman A., Cherkashov G., Hutchinson D.R., Till C.P. Arctic deep water ferromanganese-oxide deposits reflect the unique characteristics of the Arctic Ocean // *Geochem., Geophys., Geosys.* 2017. V. 18. P. 3771–3800. <https://doi.org/10.1002/2017GC007186>
94. Ho P., Lee J.M., Heller M.I., Lam P.J., Shiller A.M. The distribution of dissolved and particulate Mo and V along the U.S. GEOTRACES East Pacific Zonal Transect (GP16): The roles of oxides and biogenic particles in their distributions in the oxygen deficient zone and the hydrothermal plume // *Mar. Chem.* 2018. V. 201. P. 242–255. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2017.12.003>
95. Hoernel K., Jicha B.R., Müller D., Portnyagin M., Werner R., Hauff F., Bezard R., Höfig T.W., Yagodinski G. Role of the Aleutian Arc and NW Pacific seafloor in Pacific-wide plate reorganization in the Paleogene // *Am. Geophys. Union. Fall meeting.* 2019: abstr. #T51A-02.
96. Iizasa K., Fiske R.S., Ishizuka O., Yuasa M., Hashimoto J., Ishibashi J., Naka J., Horii Y., Fujiwara Y., Imai A., Koyama S. A kuroko-type polymetallic sulfide deposit in a submarine silicic caldera // *Sci.* 1999. V. 283. P. 975–977. doi:10.1126/science.283.5404.975
97. Ingram B.L., Hein J.R., Farmer G.L. Age determinations and growth rates of Pacific ferromanganese deposits using strontium isotopes // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1990, V. 54, N 6. P. 1709–1721. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(90\)90402-7](https://doi.org/10.1016/0016-7037(90)90402-7)
98. Jansson N.F., Liu W. Controls on cobalt and nickel distribution in hydrothermal sulphide deposits in Bergslagen, Sweden // *Constraints from solubility modeling*, 2020. *GFF.* V. 142. P. 87–95. <https://doi.org/10.1080/11035897.2020.1751270>
99. Karpoff A.M., Peterschmitt I., Hoffert M. Mineralogy and geochemistry deposits on Emperor Seamounts, site 430, 431, and 431: authigenesis of silicates, phosphates and ferromanganese oxides // *Sci. Res.* 1980. V. 55. P. 463–489.
100. Kashiwabara T., Takahashi Y., Tanimizu M., Usui A. Molecular-scale mechanisms of distribution and isotopic fractionation of molybdenum between seawater and ferromanganese oxides // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2011. V. 75. P. 5762–5784. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.07.022>
101. Khanchuk A.I., Mikhailik P.E., Mikhailik E.V. Distribution Ti in mineral fractions of ferromanganese deposits from the N-W

- Pacific // IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci. 2019. 272 022224. doi:10.1088/1755-1315/272/2/022224
102. Konstantinova N., Hein J.R., Gartman A., Mizell K., Barrulas P., Cherkashov G., Mikhailik P., Khanchuk A. Mineral phase-element associations based on sequential leaching of ferromanganese crusts, Amerasia Basin Arctic Ocean // *Minerals*. 2018. V. 8. 460. DOI: 10.3390/min8100460
103. Koschinsky A., Halbach P. Sequential leaching of marine ferromanganese precipitates: genetic implications // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1995. V. 59. P. 5113–5132. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(95\)00358-4](https://doi.org/10.1016/0016-7037(95)00358-4)
104. Koschinsky A., Stascheit A., Bau M., Halbach P. Effect of phosphatization on the geochemical and mineralogical composition of marine ferromanganese crusts // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1997. V. 61, N 19. P. 4079–4094. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(97\)00231-7](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(97)00231-7)
105. Koschinsky A., Hein J.R. Acquisition of elements from seawater by ferromanganese crusts: Solid phase associations and seawater speciation // *Mar. Geol.* 2003. V. 198. P. 331–351. [https://doi.org/10.1016/S0025-3227\(03\)00122-1](https://doi.org/10.1016/S0025-3227(03)00122-1)
106. Li F., Webb G.E., Algeo T.J., Kershaw S., Lu C., Oehlert A.M., Gong Q., Pourmand A., Tan X. Modern carbonate ooids preserve ambient aqueous REE signatures // *Chem. Geol.* 2019. V. 509. P. 163–177. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2019.01.015>
107. Liu W., Migdisov A., Williams-Jones A. The stability of aqueous nickel (II) chloride complexes in hydrothermal solutions. results of UV–visible spectroscopic experiments // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2012. V. 94. P. 276–290. doi:10.1016/j.gca.2012.04.055
108. Manheim F.T. Marine cobalt resources // *Sci.* 1986. V. 232. P. 600–608. doi: 10.1126/science.232.4750.600
109. Manheim F.T., Lane-Bostwick C.M. Cobalt in ferromanganese crusts as a monitor of hydrothermal discharge on the sea floor // *Nature*. 1988. V. 335. P. 59–62. <https://doi.org/10.1038/335059a0>
110. Marino E., González F.J., Kuhn T., Madureira P., Wegorzewski A.V., Mirao J., Medialdea T., Oeser M., Miguel C., Reyes J., Somoza L., Lunar R. Hydrogenetic, diagenetic and hydrothermal processes forming ferromanganese Crusts in the Canary Island Seamounts and their influence in the metal recovery rate with hydrometallurgical methods // *Minerals*. 2019. V. 9, 439. <http://dx.doi.org/10.3390/min9070439>
111. McLennan S.M. Rare earth elements in sedimentary rocks: influence of provenance and sedimentary processes // *Geochemistry and mineralogy of the rare earth elements (Reviews in Mineralogy, v. 21) / Eds. B.R. Lipin, G.A. McKay*. Washington, D.C. Mineral. Soc. Am. 1989. P. 169–200.
112. Mikhailik P., Khanchuk A., Mikhailik E., Ivanova Yu., Blokhin M. The influence of hydrothermal activity during the origin of Co-rich manganese crusts of the N-W Pacific / WRI-16. E3S Web of Conferences 98. 2019. 08016. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/20199808016>
113. Mikhailik P.E., Khanchuk A.I., Mikhailik E.V., Zarubina N.V., Blokhin M.G. Compositional variations and genesis of sandy-gravel ferromanganese deposits from the Yomei Guyot (Holes 431, 431A DSDP), Emperor Ridge // *Minerals*. 2019. 9, 709. DOI: 10.3390/min9110709
114. 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. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(00\)00404-6](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(00)00404-6)
115. Moorby S.A., Cronan D.S., Glasby G.P. Geochemistry of hydrothermal Mn-oxide deposits from the S.W. Pacific island arc // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1984. V. 48. P. 433–441. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(84\)90272-2](https://doi.org/10.1016/0016-7037(84)90272-2)
116. Olsen A.R., Key M., van Heuven S., Lauvset S.K., Velo A., Lin X., Schirnack C., Kozyr A., Tanhua T., Hoppema M., Jutterstöm S., Steinfeldt R., Jeansson E., Ishii M., Pérez F.F., Suzuki T. The global ocean data analysis Project version 2 (GLODAPv2) – an internally consistent data product for the world ocean // *Earth Syst. Sci. Data*. 2016. V. 8. P. 297–323. doi:10.5194/essd-8-297-2016
117. Pelleter E., Fouquet Y., Etoubleau J., Cheron S., Labanich S., Josso P., Bollinger C., Langlade J. Ni-Cu-Co-rich hydrothermal manganese mineralization in the Wallis and Futuna back-arc environment (SW Pacific) // *Ore Geol. Rev.* 2017. V. 87. P. 126–146. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2016.09.014>
118. Petersen S., Krätschell A., Augustin N., Jamieson J., Hein J.R., Hannington M.D. News from the seabed – Geological characteristics and resource potential of deep-sea mineral resources // *Mar. Policy*. 2016. V. 70. P. 175–187. <https://doi.org/10.1016/j.marpol.2016.03.012>
119. 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. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.03.024>
120. Prakash S.L., Ray D., Nagender Nath B., Satyanarayanan M., Kamesh Raju K.A., Kurian J.P., Dileep Kumar M., Srinivas Rao A. Anomalous phase association of REE in ferromanganese crusts from Indian mid-oceanic ridges: Evidence for large scale dispersion of hydrothermal iron // *Chem. Geol.* 2020. V. 549. 119679. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2020.119679>
121. Rea D.K., Basov L.A., Scholl D.W., Allan J.F. (Eds). *Proceedings ODP, Sci. Results*. 1995. V. 145: College Station, TX (Ocean Drilling Program). 690 p.
122. Sander S., Koschinsky A. Metal flux from hydrothermal vents increased by organic complexation // *Nature Geosci.* 2011. V. 4. P. 145–150. <https://doi.org/10.1038/ngeo1088>
123. Sattarova V.V., Artemova A.V. Geochemical and micropaleontological character of deep-sea sediments from the Northwestern Pacific near the Kuril–Kamchatka Trench. Deep sea research. Part II // *Topical studies in oceanography*. 2015. V. 111. P. 10–18. <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2014.10.030>
124. Sclater F.R., Boyle E.A., Edmond, J.M. On the marine geochemistry of nickel // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1976. V. 31. P. 119–128. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(76\)90103-5](https://doi.org/10.1016/0012-821X(76)90103-5)
125. Shiller A.M., Chan E.W., Joung D.J., Redmond M.C., Kessler J.D., Light rare earth element depletion during Deepwater Horizon blowout methanotrophy // *Sci. Rep.* 2017. V. 7, 10389. DOI:10.1038/s41598-017-11060-z
126. Shock E.L., Helgeson H.C., Sverjensky D.A. Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures: standard partial molal

- properties of inorganic neutral species // *Geochim. Cosmochim. Acta* 1989. V. 53. P. 2157–2183.
doi:10.1016/0016-7037(89)90341-4
127. Sorokin Yu.I., Sorokin P.Yu. Production in the Sea of Okhotsk // *J. Plankton Res.* 1999. V. 21, N 2. P. 201–230.
<https://doi.org/10.1093/plankt/21.2.201>
128. Sverjensky D.A. Europium redox equilibria in aqueous solution // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1984. V. 67. P. 70–78.
[https://doi.org/10.1016/0012-821X\(84\)90039-6](https://doi.org/10.1016/0012-821X(84)90039-6)
129. Sun W., Langmuir C.H., Ribe N.M., Zhang L., Sun S., Li H., Li C., Fan W., Tackley P.J., Sanan P. Plume-ridge interaction induced migration of the Hawaiian-Emperor seamounts // *Sci. Bull.* 2021. V. 66, N 16. P. 1691–1697.
<https://doi.org/10.1016/j.scib.2021.04.028>
130. Tarduno J.A., Duncan R.A., Scholl D.W. et al. Motion of the Hawaiian hotspot: A paleomagnetic test // *Proc. ODP, Init. Repts.* 2002. V. 197: Sites 1203–1206. P. 1–125.
131. Trefry J.H., Butterfield D.B., Metz S., Massoth G.J., Trocine R.P., Felly R.A. Trace metals in hydrothermal solutions from Cleft segment on the southern Juan de Fuca Ridge // *J. Geophys. Res.* 1994. V. 99. P. 4925–4935.
<https://doi.org/10.1029/93JB02108>
132. Twining B.S., Baines S.B., Vogt S., Nelson D.M. Role of diatoms in nickel biogeochemistry in the ocean // *Global Biogeochem. Cycles*. 2012. V. 26, N 34. GB4001.
doi:10.1029/2011GB004233
133. 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. [https://doi.org/10.1016/S0025-3227\(97\)00070-4](https://doi.org/10.1016/S0025-3227(97)00070-4)
134. Usui A., Glasby G.P. Submarine hydrothermal manganese deposits in the Izu–Bonin–Mariana arc: An overview // *Island Arc*. 1998. V. 7, N 3. P. 422–431.
<https://doi.org/10.1111/j.1440-1738.1998.00200.x>
135. Wang X.H., Schloßmacher U., Wang S.F., Schröder H.C., Wiens M., Batel R. From nanoparticles via microtemplates and milliparticles to deep-sea nodules: biogenically driven mineral formation // *Front. Mater. Sci.* 2012. V. 6. P. 97–115.
<https://doi.org/10.1007/s11706-012-0164-6>
136. Wang X., Bayon G., Kim J.H., Lee D.H., Kim D., Gueguen B., Rouget M.L., Barrat J.A., Toffin L., Feng D. Trace element systematics in cold seep carbonates and associated lipid compounds // *Chem. Geol.* 2019. V. 528. 119277.
<https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2019.119277>
137. Werner R., Hoernle K., Hauff F., Portnyagin M., Yagodinsky G., Ziegler A. (Eds.) RV SONNE Fahrtbericht/ Cruise Report SO249 BERING–Origin and Evolution of the Bering Sea: An Integrated Geochronological, Volcanological, Petrological and Geochemical Approach, Leg 1: Dutch Harbor (U.S.A.)–Petropavlovsk-Kamchatsky (Russia), 05.06.2016–15.07.2016, Leg 2: Petropavlovsk-Kamchatsky (Russia)–Tomakomai (Japan), 16.07.2016–14.08.2016. Geomar Report, N. Ser. 030; Geomar Helmholtz-Zentrum für Ozeanforschung: Kiel. Germany. 2016. 451 p.
138. Yang B., Zeng Z., Wang X. Characteristics of Sr, Nd and Pb isotopic compositions of hydrothermal Si-Fe-Mn-oxhydroxides at the PACMANUS hydrothermal field, Eastern Manus Basin // *Acta Oceanol. Sin.* 2015. V. 34, N 8. P. 27–34.
<https://doi.org/10.1007/s13131-015-0706-8>
139. Yi L., Medina-Elizalde M., Kletetschka G., Yao H., Simon Q., Paterson G. A., et al. The potential of marine ferromanganese nodules from Eastern Pacific as recorders of Earth's magnetic field changes during the past 4.7 Myr: A geochronological study by magnetic scanning and authigenic ¹⁰Be/⁹Be dating // *J. Geophys. Res.: Solid Earth*. 2020. V. 125, e2019JB018639.
<https://doi.org/10.1029/2019JB018639>
140. Yagodinski G.M., Volynets O.N., Koloskov A.V., Selevstov N.I., Matveenko V.V. Magnesian andesites and the subductions component in a strongly calcalkaline series at Piip vplcano, far western Aleutians // *J. Petrol.* 1994. V. 35, N 1. P. 163–204. DOI: 10.1093/petrology/35.1.163

Рекомендована к печати Г.Л. Кирилловой

после доработки 10.11.2022 г.

принята к печати 25.11.2022 г.

P.E. Mikhailik, A.I. Khanchuk, E.V. Mikhailik, V.A. Rashidov, D.P. Savelyev, N.V. Zarubina

Ferromanganese crusts of the North Pacific

The morphology, mineral and chemical composition (48 elements) of ferromanganese crusts from the northern part of the Emperor Ridge (Detroit, Hanzei, Suizei guyots), the Amlia, Rat and Stalemate fault zones at the north west of the Pacific Plate, as well as volcanic uplifts of the Kuril and Aleutian island arcs were studied. The contents of major, trace and rare-earth elements were determined in the major mineral fractions of ferromanganese crusts (carbonate, oxide manganese, hydroxide ferruginous) which served as sorbents of cobalt and other strategic metals, as well as in the residual fraction. It was established that hydrogenic crusts containing strategic metals that indicate potential economic significance are widespread in the North Pacific. Criteria are proposed for evaluating the contribution of various metal sources to the formation of crusts, which can also be used in the study of other similar objects.

Key words: guyots, fault zones, submarine volcanoes, ferromanganese crusts, mineralogy, geochemistry, mineral fractions, genesis, North Pacific.