

**ЖЕЛЕЗОМАРГАНЦЕВЫЕ КОРКИ ПОДВОДНЫХ ВОЗВЫШЕННОСТЕЙ ТРОГА
КАШЕВАРОВА (ОХОТСКОЕ МОРЕ)**

П.Е. Михайлик¹, А.Н. Деркачев², О.В. Чудаев¹, Н.В. Зарубина¹

¹*Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, г. Владивосток*

²*Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева ДВО РАН, г. Владивосток*

Поступила в редакцию 6 мая 2008 г.

В районе трога Кашеварова Охотского моря в 178-ом рейсе НИС “Sonne” были изучены подводные возвышенности невулканического происхождения. На одной из них драгированием подняты осадочные (конгломераты), метаморфические (биотитовые роговики, тектонические брекчии с включениями биотитовых роговиков) и интрузивные (гранодиориты) породы, а также Fe-Mn корки толщиной до 15 см. Исследование текстурно-структурных характеристик, а также детальный анализ минерального и химического состава, в том числе и распределения редкоземельных элементов и иттрия, показали, что рудные отложения имеют гидрогенную природу.

Ключевые слова: железомарганцевые корки, минералогия, геохимия, редкоземельные элементы, трог Кашеварова, Охотское море.

ВВЕДЕНИЕ

Железомарганцевые образования в Охотском море известны с начала 1980-х годов. Они были подняты в 21, 27 рейсах НИС “Пегас” в 1980 и 1984 гг., а также в 11, 15, 17 и 40 рейсах НИС “Вулканолог” в период с 1981 по 1991 гг. и, кроме того, в 28-м рейсе НИС “Академик Лаврентьев” в 1998 г. Большинство образцов были отобраны со склонов подводных вулканов Курильской островной дуги. Меньшая их часть была поднята с вулканических построек Курильской котловины и центральной части Охотского моря (банка Кашеварова, возвышенность Академии наук, возвышенность Института океанологии и др.) [2, 4, 6–8, 21, 22, 28, 32, 34, 41].

Первые исследователи установили, что в Охотском море распространены как железомарганцевые корки, так и конкреции, и, основываясь только на результатах химического состава, сделали предположение об их гидротермально-осадочном происхождении [7, 21]. Позже, используя результаты совместного изучения минерального и химического составов железомарганцевых образований, было установлено, что в Охотском море присутствуют как гидротермальные корки, так и гидрогенные [28, 34], но существующие минералого-геохимические критерии их разделения нуждаются в уточнении.

В последнее десятилетие большое внимание уделяется изучению редкоземельных элементов (РЗЭ) в железомарганцевых образованиях, так как концентрация их характеризует способ поставки вещества, формирующего рудные накопления [9, 10, 26, 35–37, 46, 47, 49, 50]. Л.И. Аникеева с соавторами, изучив распространение легких (на примере La и Ce) и тяжелых (на примере Yb) редкоземельных элементов и иттрия в корках подводного массива Эдельштейна (Охотское море) и рассчитав лантан-церивые аномалии, приходят к выводу, что эти отложения сформированы в результате гидрогенных процессов. Однако по морфологическим и геохимическим параметрам они близки к гидротермальным Mn коркам Срединно-Атлантического хребта, что дало этим авторам повод отнести их к гидротермальному типу [2].

В 2004 году в рамках российско-германского проекта “КОМЕХ” на НИС “Sonne” (178 рейс) проведены совместные работы в Охотском море [40]. В результате в трог Кашеварова (рис. 1) была выявлена ранее неизвестная возвышенность, напоминающая вулканическую постройку. В двух драгах, поднятых со склонов этой постройки (рис. 2), присутствовали железомарганцевые корки значительной толщины (до 15 см). Данная работа представляет результаты минералогического, геохимического исследования этих корок с целью выявления их генезиса.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Трог Кашеварова находится между Северо-Охотским поднятием и возвышенностью Института океанологии (рис. 1). Эта структура имеет СЗ-ЮВ простирание и была сформирована в результате рифтогенеза [40]. По результатам сейсмического профилирования, выполненного во время рейса на НИС “Дмитрий Менделеев” в 1974 г., и экспедиции “GERDA” в 1995 г. было предположено наличие в этом районе вулканических построек [27, 40].

Анализ полученного каменного материала в 178-м рейсе НИС “Sonne” не подтвердил наличие

вулканических структур в трог Кашеварова [40]. Помимо Fe-Mn корок поднятый материал представлен осадочными (конгломераты), метаморфическими (биотитовые роговики, тектонические брекчии с включениями биотитовых роговиков) и интрузивными (гранодиориты) породами.

Внутреннее строение Fe-Mn корок изучено в полированных аншлифах в отраженном свете. Для диагностики всех имеющихся в рудном веществе минералов использовался метод порошковой дифрактометрии. Химический состав изучался рядом методов. С помощью ICP-MS и ICP-OES определялись концентрации большинства элементов, таких как Al, Ca,

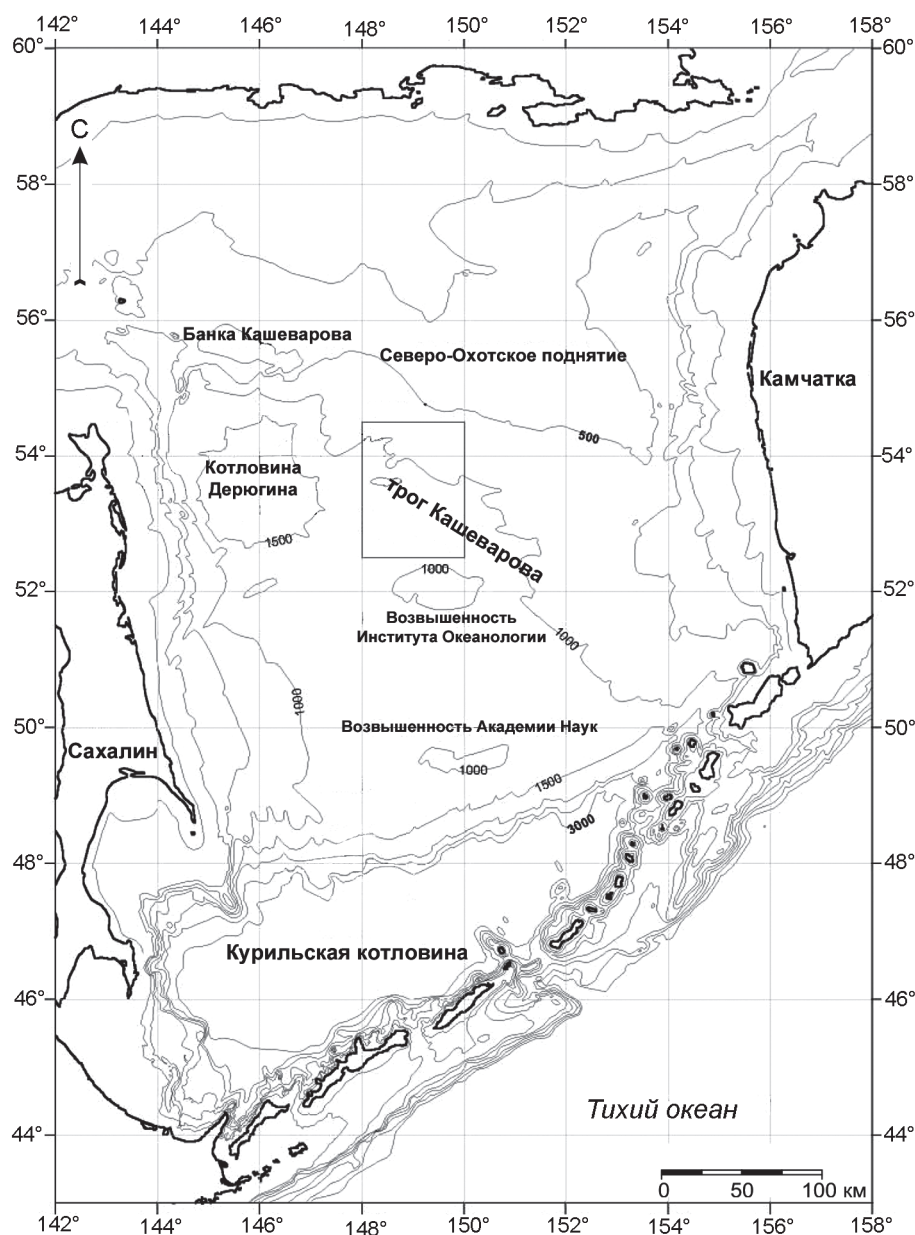


Рис. 1. Схема основных морфоструктурных элементов дна Охотского моря и положение полигона исследований в трог Кашеварова в 178-м рейсе НИС “Sonne”.

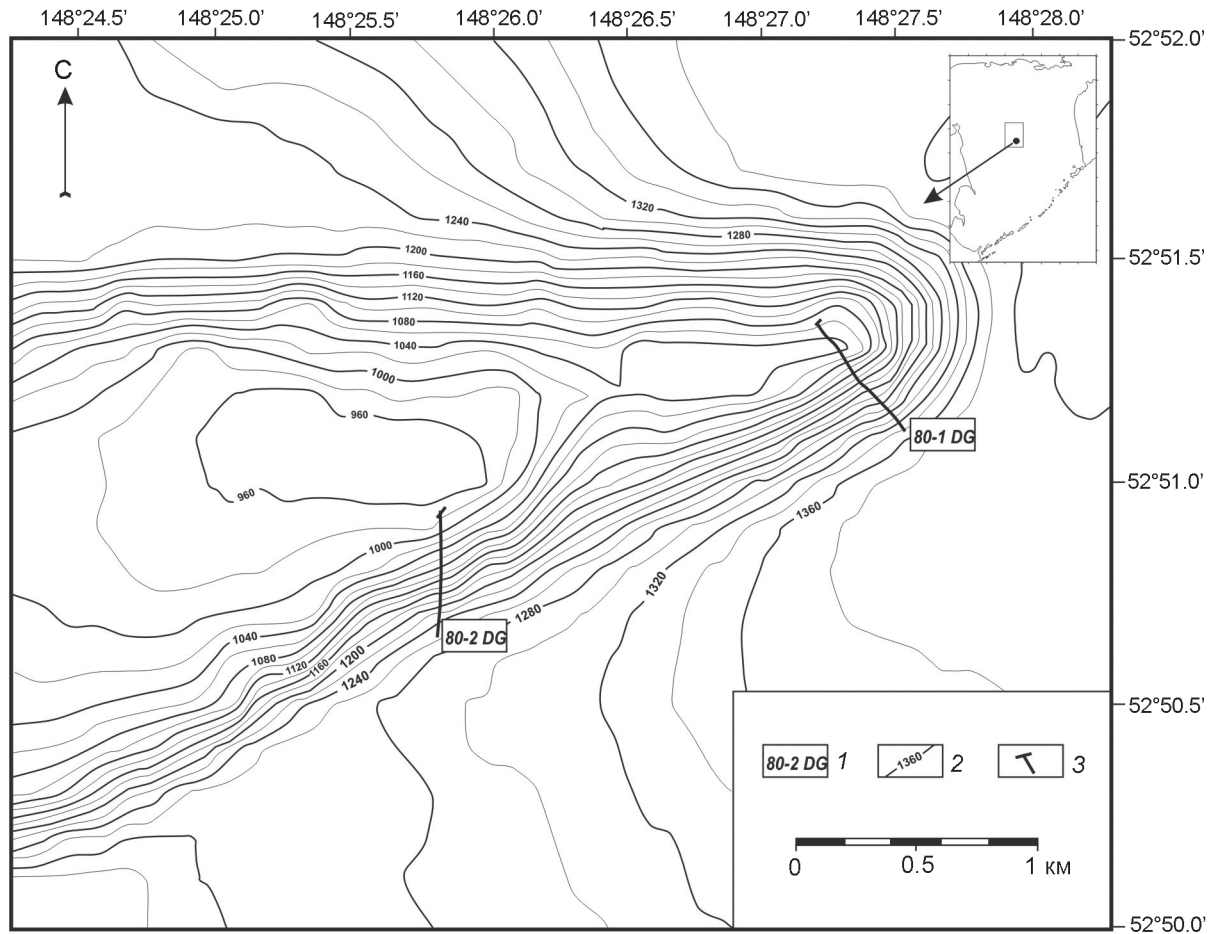


Рис. 2. Батиметрическая карта возвышенности в троге Кашеварова.

1 – номер драги, 2 – изобата, 3 – интервал драгирования.

Mn, Fe, Mg, Ti, Be, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Ba, Pb, Th, U, Mo, PЗЭ и др. Представленные на анализ пробы высушивались при 105°C до постоянного веса. Навеску анализируемого образца (0.03 г) помещали в стеклоуглеродный тигель, добавляли смесь концентрированных кислот HF, HNO₃, HClO₄ в отношении 3:5:1 и упаривали до влажных солей. Затем повторно проводили обработку кислотами HNO₃ и HClO₄ в отношении 1:0.5, упаривали до влажных солей. После упаривания проводили последовательно обработку деионизированной водой и концентрированной HNO₃, каждый раз упаривая до влажных солей. Из проб в процессе пробоподготовки выделяется оксид Mn(IV). Его восстановление проводили 1–2 мл 30 % H₂O₂ и 10 мл 26 % HNO₃ при нагревании. Затем пробы переносили в полипропиленовые мерные колбы объемом 50 мл и доводили до метки деионизированной водой [25]. Правильность применяемой аналитической методики контролировалась по стандартным образцам океанических отложений СДО-4 и СДО-6 (железомарганцевые конкреции).

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

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

Натрий и калий определялись методом атомной абсорбции на атомно-абсорбционном спектрометре. Образцы проб весом 0.01–0.012 г разлагались в смеси кислот HF и HClO₄ [18].

Определение потерь при прокаливании проводилось гравиметрическим методом [23].

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рудные корки представлены глыбами толщиной до 15 см, светло-коричневого цвета с волнистой бугорчатой поверхностью. Они подняты без субстрата. Это самые мощные из известных рудных образований, поднятых в Охотском море. Наряду с глыбами

отмечены более темные корки толщиной от 3 до 8 см. Поверхность корок кавернозная (рис. 3), участками изрезана продолговатыми субпараллельными бороздками глубиной до 0.5 см (рис. 4). Слоистость обусловлена примесью глинистого вещества. На поверхности корок отмечены трубочки полихет (рис. 5) и спикулы губок (рис. 6).

Изучение аншлифов показало, что текстура тонкослоистая, участками слабоволнистая. Толщина слоев варьирует в пределах 0.05–0.17 мм, в среднем 0.1 мм. Встречены створки и многочисленные фрагменты диатомей. Отмечены обломки нерудных минералов разной степени окатанности, а также наличие очень мелких (< 1 мкм) редких вкрапленников сульфидов, в основном пирита.

Основным марганцеворудным минералом Fe-Mn корок трога Кашеварова является вернадит ($\delta\text{-MnO}_2$). Единичные образцы содержат небольшое количество 10\AA манганита. Такой минеральный состав характерен для рудных корок Магеллановых, а также Маркус-Уэйк подводных гор и гайотов, которые в настоящее время являются наиболее изученными в Тихом океане [20], а также седиментационных конкреций котловин Тихого и Индийского океанов [11, 12]. В то время как, диагенетические конкреции пелагических областей океана состоят из 10\AA манганита (асболан-бузерит преобладает), с примесью вернадита. А гидротермальные Fe-Mn отложения состоят из 7\AA (бернессита) и 10\AA (тодорокита) манганитов, а также пиролюзита [43, 54].

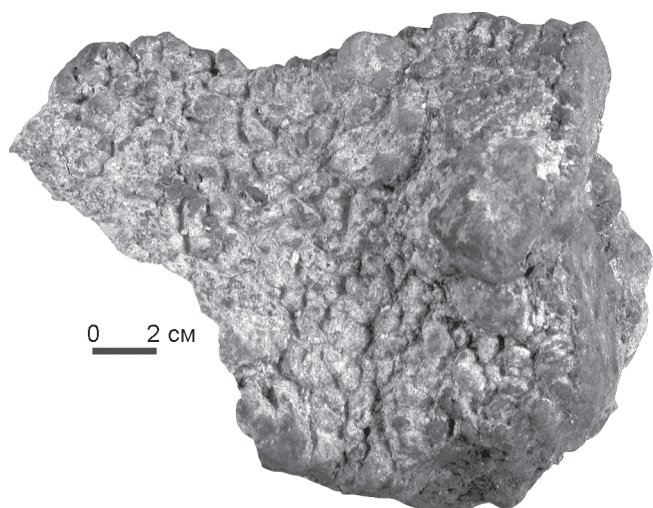


Рис. 3. Кавернозная поверхность Fe-Mn корки (образец So178-80-2-3).

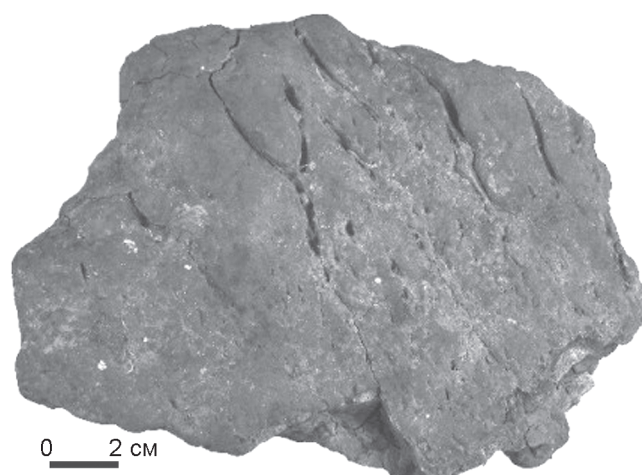


Рис. 4. Субпараллельные бороздки на поверхности Fe-Mn корки (образец So178-80-1-1).

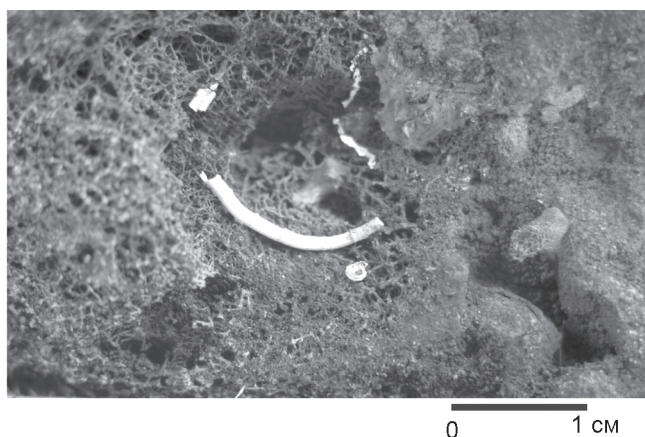


Рис. 5. Трубка полихеты на поверхности Fe-Mn корки (образец So178-80-1-4).

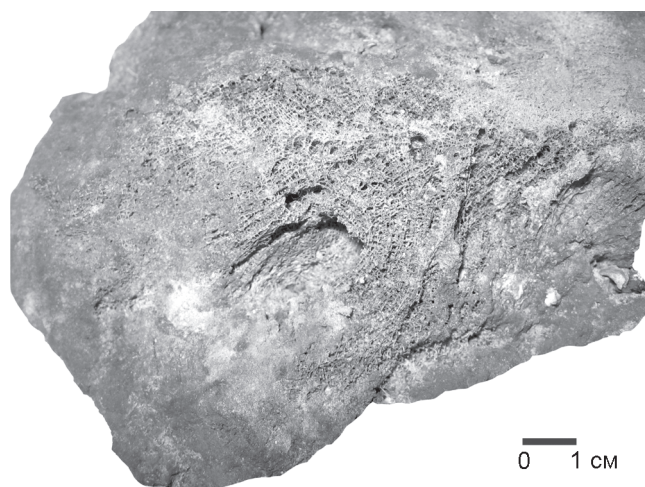


Рис. 6. Спикулы губок на поверхности Fe-Mn корки (образец So178-80-1-4).

Наличие 10Å манганита в седиментационных корках гайотов Магеллановых гор В.Ф. Чухровым с соавторами [29, 30] объясняется возникновением участками происходящих диагенетических процессов. В результате имеющаяся в корках органика может локально восстанавливать марганец вернадитов до двухвалентного состояния, после чего будут происходить характерные диагенетические изменения с образованием 10Å манганитов (асболан-бузерита и бузерита I.).

В ряде образцов обнаружено присутствие аморфной фазы. Примесные минералы представлены кварцем и плагиоклазом. В некоторых образцах корок наблюдаются тонкие прослои, линзовидные включения глинистого вещества. Рентгенофазовое исследование показало присутствие терригенного обломочно-глинистого вещества, представленного кварцем, плагиоклазом, каолинитом, хлоритом, гидрослюда и клиноптилолитом.

Таким образом, полученные данные показывают, что Fe-Mn корки трога Кашеварова по минеральному составу наиболее близки к гидrogenным коркам гайотов.

Содержание макроэлементов, а также концентрации Co, Ni, Zn, Cu и других микроэлементов и отношение Mn/Fe показаны в таблице 1 в сравнении со средними значениями микро- и макроэлементов гидrogenных и гидротермальных корок Мирового океана. Количество марганца варьирует от 14.87 до 30.19 %, железа – от 8.58 до 16.40 %, в среднем составляет 24.02 % и 11.93 %, соответственно. Такие вариации Fe и Mn отразились на величине марганцевого модуля, который изменяется в узком диапазоне – от 0.91 до 3.06, в среднем – 2.13. Изученные Mn образования трога Кашеварова характеризуются повышенными значениями Si до 21.87 %, а также Ni от 1282.5 до 6753.33 г/т, в среднем 4939.08 г/т (табл. 1).

Главными рудными элементами железомарганцевых корок являются Mn, Fe, Co, Ni, Cu, а также Ti [5]. Содержания их в изученных нами корках приведено в табл. 1. Они попадают в пределы содержания этих элементов в железомарганцевых корках Тихого океана (Mn – 14–29 %; Fe – 10.6–22.2 %; Ti – 0.3–1.3 %; Ni – 2200–6300 г/т; Cu – 300–1500 г/т). Однако количество Co (386 г/т) в корках трога Кашеварова на порядок ниже, чем в гидrogenных корках Тихого океана (Co – 2800–12000 г/т), но выше чем в гидротермальных Mn корках. Так, например, содержания кобальта в гидротермальных корках варьирует в пределах от 10 до 120 г/т на подводных вулканах Японского моря [3, 33], достигает 200 г/т в рудных отложениях “горячих точек” [43], изменяется в пределах

15–35 г/т в островодужных системах Западной Пацифики [51] и, кроме того, составляет 40–50 г/т в корках ТАГ [2].

Среднее содержание никеля в изученных нами корках несколько выше, чем в корках гайотов (табл. 1) [14]. Однако количество его значительно уступает содержанию в Ni-богатых конкреционных рудах зоны Кларион-Клиппертон (13900–19300 г/т) и в бедных – Центрально-Тихоокеанских (7600 – 12000 г/т). Железомарганцевые конкреции этих районов состоят в основном из асболан-бузерита и бузерита-I – минералов, в структуру которых входит никель [14].

На диаграмме Э. Бонатти (Fe–Mn–(Ni+Cu+Co)×10) [39] исследованные образцы корок трога Кашеварова занимают область в поле гидrogenных образований, вблизи поля гидротермальных отложений (рис. 7). Однако один образец находится в области гидротермальных накоплений. Здесь, помимо явно гидротермальных образований из различных областей [42, 43, 48, 55], расположены фигуративные точки Fe-Mn образований Балтийского, Охотского [4], Лаптевых и Черного морей, а также пресноводного озера Пунус-Ярви [13, 24]. Таким образом, содержания основных рудных металлов в Fe-Mn корках окраинных морей не дают однозначного ответа на их происхождение, и положение их значений на диаграмме Э. Бонатти не столь убедительны, как для открытой части океана [17].

К числу основных рудных элементов корок условно относятся также Pb, Zn, V и Mo, [5]. В изученных нами корках среднее содержание их составляет (в г/т): Pb – 274; Zn – 256; V – 369; Mo – 427 (табл. 1). Средние концентрации этих элементов в корках Тихого океана равны (в г/т): Pb – 700; Zn – 900; V – 400; Mo – 400 [1]. Количество Mo в корках Охотского моря близко среднему его содержанию в абиссальных конкрециях (400 г/т) и немного ниже, чем в корках гайотов (500 г/т) [14].

В группу нерудных макроэлементов входят Si, Al, щелочные (Li, Na, K, Rb, Cs) и щелочноземельные (Ca, Sr, Ba, Ra) металлы, а также фосфор [5]. Преобладающими нерудными элементами являются Si и Ca, количество которых составляет в среднем 9.11 % и 2.38 %, соответственно. Повышенное содержание Si в изучаемых корках связано с примесью терригенного осадочного материала, в том числе в результате ледового разноса, и с высокой биопродуктивностью кремнистого микропланктона в Охотском море [15, 31]. В Mn корках Тихого океана содержания кальция немного выше, а кремния примерно в два раза ниже и составляют 3.79 % и 4.11 %, соответственно. По содержанию Na, Al, Mg, K и фосфора

Таблица 1. Химический состав (в г/т) Fe-Mn образований трога Кашеварова и Мирового океана.

Элемент	Охотское море		Мировой океан		Элемент	Охотское море		Мировой океан	
	Трог Кашеварова $\frac{X_{\min} - X_{\max}}{X_{\text{cp}}}$		Корки подводных гор и поднятий [5, 14]	Гидротер- мальные корки [5, 55]		Трог Кашеварова $\frac{X_{\min} - X_{\max}}{X_{\text{cp}}}$		Корки подводных гор и поднятий [5, 14]	Гидротер- мальные корки [5, 55])
Mn%	14.87 – 30.19 24.02		19.01	44.46	Cr	5.05 – 28.73 13.00		100	41
Fe	8.58 – 16.40 11.93		15.08	0.60	Th	11.20 – 25.90 17.00		20.03	0.44
Ti	0.23 – 0.94 0.36		0.97	0.54	U	1.93 – 4.99 4.52		11.07	1.98
Al	0.62 – 4.14 2.11		1.12	0.48	Be	1.27 – 2.96 1.65		4.73	0.4
P	0.25 – 0.48 0.40		1.22	0.17	Sc	3.92 – 6.81 5.49		12.53	67
K	0.65 – 0.85 0.77		0.90	0.83	Ga	54,00 – 91,18 69,36		16.31	-
Na	1.91 – 3.29 2.42		1.43	2.31	Sb	10.51 – 16.72 19.67		28.41	16
Ca	1.83 – 2.69 2.38		3.79	1.77	Hg	0.84 – 2.49 1.48		0.06-	1
Mg	1.04 – 1.98 1.67		1.16	1.88	Rb	4.00 – 21.05 8.67		24.61	80
Si	2.19 – 21.87 9.11		4.11	3.08	Cs	0,31 – 1,1 0,49		2.97	3
Ni г/т	1282 – 6783 4939		4100	344	Cd	1.87 – 6.15 4.30		3.87	7.8
Cu	163 – 449 358		1100	128	Bi	1.97 – 5.15 3.24		26.55	88
Co	170 – 509 386		5400	38	Ag	0.3 – 0.65 0.50		0.34	-
Zn	140 – 309 256		600	306	Se	4.03 – 8.19 6.94		5.29	-
Pb	133 – 448 274		1300	52	Ge	8.74 – 14.56 11.59		-	-
Mo	166 – 720 427		400	582	Br	61.33 – 122.65 82.65		12.28	-
Ba	674 – 1098 859		1400	2419	I	0.41 – 6.19 2.14		100	-
Sr	347 – 766 639		1300	595	Tl	29.95 – 181.00 119.00		99.11	-
As	38 – 87 76		200	52	In	0.06 – 0.13 0.10		-	-
Li	30 – 75 42		100	1500	Mn/Fe	0.91 – 3.06 2.13		1.26	74.10
V	205 – 499 369		700	202					

Примечание. X_{\min} – X_{\max} – пределы концентраций, X_{cp} – среднее значение, «-» – нет данных.

изученные корки трога Кашеварова близки к коркам подводных гор и поднятий Мирового океана (табл. 1). Содержания Sr и Ba примерно вдвое ниже, чем в гидротермальных образованиях Тихого океана (Sr – 0.13 %; Ba – 0.15 %). Однако в Fe-Mn гидротермальных корках концентрации этих элементов значительно выше [44, 45, 48]. По среднему содержанию фосфо-

ра Fe-Mn корки трога Кашеварова наиболее близки к конкрециям абиссальных равнин, 0.4 % и 0.24 %, соответственно. В кобальт богатых корках гайотов его в пять раз больше (1.23 %), а в гидротермальных корках среднее содержание равно 1.06 % [14].

Концентрации рассеянных элементов (Li, Be, Sc, Rb, Cs, Se, Cr, As, Ge, Br, I, Cd, Sb, Tl, In, Hg, Bi,

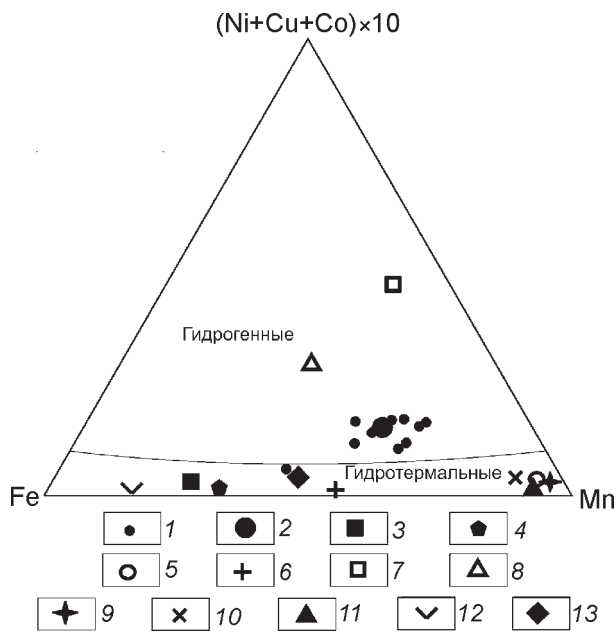


Рис. 7. Положение разных генетических типов Fe–Mn образований на треугольной диаграмме (Ni+Cu+Co)–Fe–Mn [39].

1 – Fe–Mn корки Охотского моря (наши данные), 2 – Fe–Mn корки Охотского моря (среднее, наши данные), 3 – Fe–Mn образования моря Лаптевых [13], 4 – Fe–Mn руды Балтийского моря [24], 5 – Fe–Mn гидротермальные корки Японского моря [48], 6 – Fe–Mn руды оз. Пунус-Ярви [24], 7 – Fe–Mn конкреции рудного поля Кларифон-Клиппертон [14], 8 – Co – богатые Fe–Mn корки подводных гор и поднятий [14], 9 – гидротермальные Fe–Mn корки горячих точек [43], 10 – Fe–Mn образования срединно-океанических хребтов [55], 11 – Fe–Mn корки вулканов островных дуг [42], 12 – Fe–Mn конкреции Черного моря [24], 13 – Fe–Mn образования центральной части Охотского моря [4].

Th, U) в изученных образованиях (табл. 1) близки к содержаниям в гидрогенных корках из различных регионов Мирового океана [1, 5, 14]. Концентрации лития колеблются в пределах 30–75 г/т, в среднем 42 г/т, что типично для гидрогенных корок, в то время как в гидротермальных корках количество его резко возрастает и достигает 1500 г/т [5, 24].

Наиболее многочисленной и разнообразной по химическим свойствам является группа редкоземельных элементов, которая заслуживает отдельного рассмотрения. Чтобы уловить нюансы в изменении состава РЗЭ в природных процессах, необходимо исключить влияние разной распространенности редких земель. Это достигается нормализацией изучаемых составов РЗЭ к составу РЗЭ в хондритах или в сланце [10]. Содержание РЗЭ, а также величины аномалий Ce, Eu, Gd и отношение Y/No приведены в таб-

лице 2, в сравнении с концентрациями редких земель в Fe–Mn корках различного генезиса.

Содержание РЗЭ_{сн} (индекс СН – указывает, что РЗЭ и иттрий нормализованы к пост-архейскому австралийскому сланцу (РЗЭ – по [10], иттрий – по [53]) и Y_{сн} (Y расположен между Dy и Ho, согласно величине их ионных радиусов и электроотрицательности [35]) характеризуется положительными аномалиями Ce_{сн}, Eu_{сн} и Gd_{сн}, а также отрицательной аномалией Y_{сн}. Более наглядно аномалии представлены на рис. 8, где показано распределение РЗЭ в железомарганцевых корках трога Кашеварова. На этих графиках ярко выражены два пика: положительный пик цериевой и отрицательный пик иттриевой аномалий.

Одной из основных характеристик гидрогенного происхождения Fe–Mn корок является положительная Ce_{сн} аномалия. Она подтверждается отношением (Ce/Pr)_{сн}, значение которого, как правило, больше единицы. В анализируемых корках это отношение (Ce/Pr)_{сн} равно 1.55. Наличие положительной Ce_{сн} аномалии объясняется окислением Ce из морской воды Fe–Mn оксигидроксидами [36, 37, 47, 50]. Отрицательная цериевая аномалия характерна для гидротермальных Fe–Mn образований срединно-океанических хребтов, островодужных систем и “горячих точек”, а также для быстро растущих в субокислительных условиях диагенетических конкреций [47, 55]. Металлоносные осадки тоже наследуют отрицательную цериевую аномалию, так как они повторяют состав РЗЭ взвеси, сформировавшейся в основном при окислении восстановленного железа гидротермального флюида в зонах разгрузки гидротерм [10].

Все изученные образцы характеризуются слабо положительной европиевой аномалией, в среднем – 1.21, рассчитанной по формуле $(Eu/Eu^*)_{сн} = Eu_{сн} / [(Sm_{сн} \times 0.67) + (Tb_{сн} \times 0.33)]$ [9, 10, 35, 36, 38, 50]. Отношение $(Eu/Eu^*)_{сн}$ больше единицы характерно для гидрогенных Fe–Mn корок в различных регионах Тихого океана и варьируют в пределах от 1.11 до 1.29 [36]. Однако вблизи выхода гидротерм в составе взвеси фиксируется положительная аномалия европия, которая, так же как и отрицательная цериевая, наследуется в составе металлоносных осадков [10]. Отрицательная европиевая аномалия, наблюдается в низкотемпературных гидротермальных железомарганцевых образованиях [50, 55].

Как и в корках гайотов Тихого океана, в исследуемых нами железомарганцевых образованиях наблюдается положительная гадолиниевая аномалия, в среднем 1.16, вычисленная отношением $(Gd/Gd^*)_{сн} = Gd_{сн} / [(Sm_{сн} \times 0.33) + (Tb_{сн} \times 0.67)]$ [9, 10, 35, 36, 38, 50]. В железомарганцевых гидрогенных корках подвод-

Таблица 2. Концентрации РЗЭ и Y (в г/т) в Fe-Mn образованиях трога Кашеварова и различных частей Мирового океана.

Элемент	Трог Кашеварова $\frac{X_{\min} - X_{\max}}{X_{\text{cp}}}$	Гидрогенные корки		Гидротермальные корки	
		Магеллановы горы (нефосфатизированные) [20]	Центральная часть Тихого океана (фосфатизированные) [36]	Поле ТАГ [50]	Низкотемпературные Fe-Mn образования [55]
Y	$\frac{30.02 - 74.62}{58.36}$	178	209	47	58
La	$\frac{43.17 - 108.45}{74.85}$	295	128	0.94	30.10
Ce	$\frac{197.83 - 380.17}{279.83}$	898	879	1.09	16.00
Pr	$\frac{12.24 - 28.85}{20.63}$	62	17.8	0.21	7.28
Nd	$\frac{53.10 - 127.80}{90.71}$	240	81	0.90	29.00
Sm	$\frac{12.94 - 30.40}{22.74}$	52	14.9	0.18	6.88
Eu	$\frac{3.30 - 7.38}{5.69}$	13	4.27	0.06	1.72
Gd	$\frac{13.86 - 33.63}{24.90}$	66	20.1	0.27	7.69
Tb	$\frac{2.06 - 4.86}{3.77}$	9	3.37	0.05	1.25
Dy	$\frac{11.44 - 28.62}{22.08}$	59	24.2	0.39	7.55
Ho	$\frac{2.25 - 5.58}{4.42}$	13	5.72	0.11	1.55
Er	$\frac{6.27 - 15.96}{12.65}$	37	19.4	0.36	4.32
Tm	$\frac{1.00 - 2.39}{1.99}$	5	2.73	0.06	0.66
Yb	$\frac{6.14 - 15.18}{12.64}$	37	18.2	0.35	4.29
Lu	$\frac{0.99 - 2.44}{2.04}$	6	2.88	0.07	0.70
(Ce/Pr) _{сн}	$\frac{1.17 - 2.25}{1.55}$	1.61	5.48	0.78	0.33
(Eu/Eu*) _{сн}	$\frac{1.18 - 1.26}{1.21}$	1.19	1.22	0.78	0.72
(Gd/Gd*) _{сн}	$\frac{1.12 - 1.20}{1.16}$	1.75	1.13	1.00	1.01
Y/Ho	$\frac{12.26 - 14.07}{13.20}$	13.69	36.54	427	37

Примечание. X_{\min} – X_{\max} – пределы концентраций, X_{cp} – среднее значение.

ных гор северной и южной частей Тихого океана также присутствует положительная аномалия гадолиния, ее значение колеблется в пределах от 1.13 до 1.33. Наличие такой аномалии является важным признаком железомарганцевых образований, позволяющим отличать гидрогенные корки от диагенетических конкреций [36].

Во всех нефосфатизированных ($P < 1.3\%$) [46] Fe-Mn корках Тихого океана наблюдается отрицательная $Y_{\text{сн}}$ аномалия, рассчитываемая отношением Y/Ho. Если отношения Y/Ho больше 28, то считается, что аномалия положительная, меньше – отрицательная [35]. Величина этого отношения в вышеуказанном регионе меньше 28 и равна в среднем – 17 и

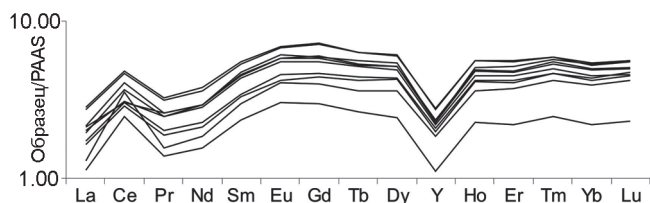


Рис. 8. Распределение РЗЭ и Y, нормированных к PAAS (пост-архейский австралийский сланец), Fe-Mn корок трого Кашеварова.

22, для корок гайотов северной и южной частей Тихого океана, соответственно [36]. В изученных нами Mn корках Охотского моря содержание фосфора составляет 0.4 %, отношение Y/Ho равно от 12 до 14, в среднем – 13.2. Гидротермальные марганцевые корки показывают положительную иттриевую аномалию, значение которой больше 28 ($Y/Ho > 28$) [55].

На рис. 9 показаны концентрации РЗЭ Fe-Mn корок трого Кашеварова и гайотов Мирового океана [14], а также гидротермальных железомарганцевых корок поля ТАГ [50]. Из рисунка видно, что график характеризующий концентрации РЗЭ охотоморских корок, чрезвычайно близок графику среднего содержания РЗЭ в корках гайотов Мирового океана. Следует отметить, что концентрации РЗЭ в гидrogenных корках на порядок выше, чем в гидротермальных. Кроме того, в гидrogenных корках гайотов Мирового океана и корках трого Кашеварова наблюдается положительная аномалия церия, а в гидротермальных – она отрицательная.

Ближний характер распределения РЗЭ наблюдается для нефосфатизированных (поздних генераций) Fe-Mn корок Магеллановых гор [19] и корок трого Кашеварова (рис. 10). Отличие наблюдается лишь в концентрации элементов. Распределение РЗЭ в фосфоритах Магеллановых гор [52] по сравнению с Fe-Mn корками трого Кашеварова показано на рис. 11. Фосфориты, как известно, образуются в субокислительной обстановке, и для них характерны отрицательная цериевая аномалия и положительная иттриевая [36].

Распределение РЗЭ в железомарганцевых корках трого Кашеварова и ЖМК зоны Кларин-Клиппертон, а также в конкрециях Тихого океана демонстрирует рис. 12. Здесь в распределении легких РЗЭ (от лантана до европия) наблюдается значительное сходство. Видна характерная для гидrogenных железомарганцевых образований положительная цериевая аномалия. Наблюдается увеличение концентраций РЗЭ от Pr до Eu, такое изменение характерно для гидrogenных и диагенетических процессов, про-

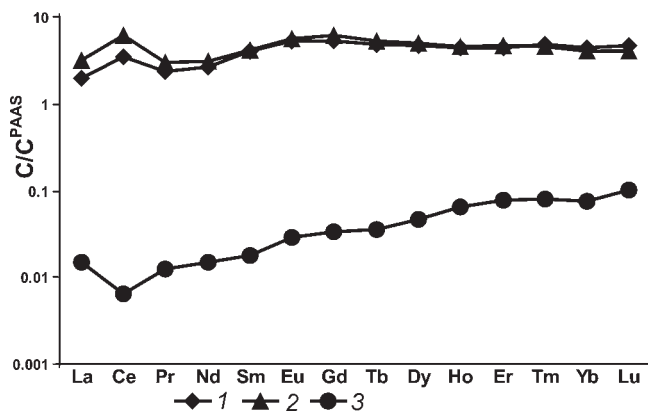


Рис. 9. Сравнение сланец-нормализованных РЗЭ корок трого Кашеварова, корок гайотов и гидротермальных корок поля ТАГ (PAAS – пост-архейский австралийский сланец).

1 – Fe-Mn корки гайотов, среднее по Мировому океану [14], 2 – Fe-Mn корки трого Кашеварова (наши данные), 3 – гидротермальные Fe-Mn корки поля ТАГ [50].

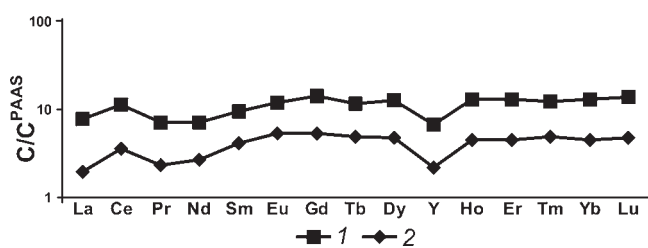


Рис. 10. Сравнение сланец-нормализованных РЗЭ в корках трого Кашеварова и нефосфатизированных слоев Mn корок Магеллановых гор (PAAS – пост-архейский австралийский сланец).

1 – корки Магеллановых гор [19], 2 – корки трого Кашеварова (наши данные).

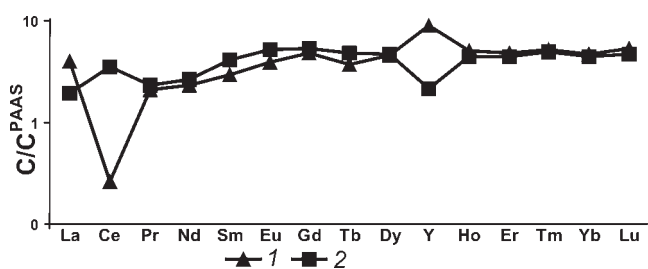


Рис. 11. Сравнение сланец-нормализованных РЗЭ в корках трого Кашеварова и фосфоритах Магеллановых гор (PAAS – пост-архейский австралийский сланец).

1 – фосфориты Магеллановых гор [52], 2 – корки трого Кашеварова (наши данные).

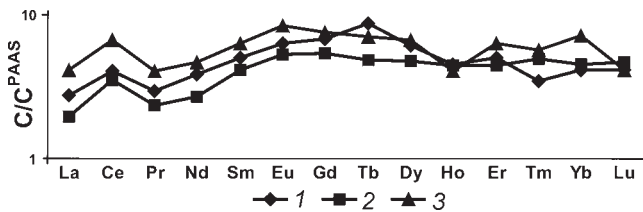


Рис. 12. Сравнение сланец-нормализованных РЗЭ Fe-Mn корок трога Кашеварова и Fe-Mn конкреций зоны Кларион-Клиппертон, а также средние значения РЗЭ Fe-Mn конкреций по Тихому океану (PAAS – пост-архейский австралийский сланец).

1 – концентрация РЗЭ в конкрециях зоны Кларион-Клиппертон [16]; 2 – содержание РЗЭ в корках трога Кашеварова (наши данные), 3 – среднее значение РЗЭ для конкреций Тихого океана [16].

текающих в морском железомарганцевом рудогенезе. В целом, конкреции зоны Кларион-Клиппертон характеризуются обогащенностью не только церием, но также и европием. Fe-Mn конкреции Тихого океана характеризуются накоплением церия и тербия. Концентрация тяжелых РЗЭ_{сн} (от гадолиния до лютеция) Fe-Mn конкреций зоны Кларион-Клиппертон и Тихого океана происходит неравномерно по отношению к тяжелым РЗЭ_{сн} железомарганцевых корок трога Кашеварова, которые находятся практически в равновесии, имея лишь небольшую положительную тулиевую аномалию. В конкрециях зоны Кларион-Клиппертон эта аномалия отрицательна, как и гольмиевая. Эта разница в накоплении тяжелых редких земель связана с различными процессами и глубинами образования Fe-Mn корок и конкреций [16].

Таким образом, Fe-Mn корки трога Кашеварова сложены минералами, характерными для гидrogenных Fe-Mn образований подводных гор и поднятий Мирового океана. Концентрации основных макро- и микроэлементов близки к содержаниями их в гидrogenных Fe-Mn корках Магеллановых гор. Следовательно, приведенные выше данные о минеральном и химическом составе, а также о распределении РЗЭ_{сн} и Y_{сн} позволяют утверждать, что природа Fe-Mn корок трога Кашеварова гидrogenная.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты проведенных исследований показали, что подводные возвышенности трога Кашеварова сложены конгломератами, биотитовыми роговиками, тектоническими брекчиями с включениями биотитовых роговиков и гранодиоритами. Среди драгированного материала установлены Fe-Mn корки максимальной для дальневосточных окраинных морей

15 см толщины. Анализ текстурно-структурных характеристик, а также детальный анализ минерального и химического состава, в том числе и впервые проанализированный полный спектр РЗЭ и иттрия, убедительно свидетельствуют о гидrogenной природе рудных отложений.

Работа выполнена при финансовой поддержке проектов ДВО РАН 06-I-П17-079 и 06-III-B-08-364, а также Федерального агентства по науке и инновациям (договор 634/2007-ДВГИ).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андреев С.И. Металлогения железомарганцевых образований Тихого океана. СПб.: Недра, 1994. 191 с.
2. Аникеева Л.И., Гавриленко Г.М., Рашидов В.А. и др. Железомарганцевые корки подводного вулканического массива Эдельштейна и подводного вулкана, расположенного к западу от о. Парамушир (Курильская островная дуга) // Вулканология и сейсмология. 2005. № 6. С. 47–60.
3. Астахова Н.В., Введенская И.А. Химический состав и генезис железомарганцевых образований подводных вулканов и возвышенностей Японского моря // Вулканология и сейсмология. 2003. № 6. С. 36–43.
4. Астахова Н.В., Саттарова В.В. Геохимия железомарганцевых образований центральной части Охотского моря // Вулканология и сейсмология. 2005. № 3. С. 29–33.
5. Батурич Г.Н. Руды океана. М.: Наука, 1993. 303 с.
6. Бондаренко В.И., Рашидов В.А., Селиверстов Н.И., Шкира В.А. Подводный вулкан к западу от о-ва Парамушир // Вулканология и сейсмология. 1994. № 1. С. 13–18.
7. Гавриленко Г.М., Храмов С.В. Железомарганцевые образования склонов Курильской островной дуги // Вулканология и сейсмология. 1986. № 2. С. 97–100.
8. Деркачев А.Н., Тарарин И.А., Леликов Е.П. и др. Проявление низкотемпературной гидротемальной деятельности в задуговом бассейне Охотского моря (Курильская глубоководная котловина) // Тихоокеан. геология. 2002. Т 21, № 3. С. 14–26.
9. Дубинин А.В., Свальнов В.Н. Геохимия марганцеворудного процесса в океане по данным изучения редкоземельных элементов // Литология и полез. ископаемые. 2003. № 2. С. 1–11.
10. Дубинин А.В. Геохимия редкоземельных элементов в океане. М.: Наука, 2006. 360 с.
11. Железомарганцевые конкреции центральной части Тихого океана. М.: Наука, 1986. 340 с.
12. Железомарганцевые конкреции Центральной котловины Индийского океана. М.: Наука, 1989. 223 с.
13. Калягин А.Н., Тищенко П.Я., Гуков А.Ю. и др. О природе железомарганцевых образований моря Лаптевых // Тихоокеан. геология. 2001. Т 20, № 2. С. 87–96.
14. Кобальтбогатые руды Мирового океана. СПб.: ВНИИОкеангеология, 2002. 167 с.
15. Коблец-Мишке О.И. Первичная продукция Тихого океана // Океанология. Биология Тихого океана. М.: Наука, 1967. С. 62–67.
16. Корсаков Р.О. Геохимия редкоземельных элементов железомарганцевых конкреций зоны Кларион-Клиппертон Ти-

- ного океана // Геохимические исследования океанических железомарганцевых конкреций и вмещающих осадков. Геленджик: НПО "Южморгеология", 1992. С. 56–73.
17. Кронен Д. Подводные минеральные месторождения. М.: Мир, 1982. 392 с.
 18. Львов Б.В. Атомно-абсорбционный анализ. Л.: Госхимиздат, 1966. 392 с.
 19. Мельников М.Е., Понаморев И.Н., Туголесов Д.Д., Рождественский В.Х. Результаты бурения кобальтоносных марганцевых корок на гайотах Магеллановых гор (Тихий океан) // Тихоокеан. геология. 2005. Т 24, № 5 С. 36–49.
 20. Мельников М.Е. Месторождения кобальтоносных марганцевых корок. Геленджик.: ФГУГП ГНЦ "Южморгеология", 2005. 230 с.
 21. Орлов А.А. Формы железомарганцевых образований Охотского моря // Геологическое строение Охотоморского региона. Владивосток.: Дальневост. кн. изд-во, 1982. С. 101–106.
 22. Рашидов В.А., Бондаренко В.И. Подводный вулканический массив Эдельштейна (Курильская островная дуга) // Вулканология и сейсмология. 2003. № 1. С. 3–13.
 23. Сочеванова М.М. Ускоренный анализ осадочных горных пород с применением комплексонометрии. М.: Наука, 1969. 230 с.
 24. Страхов Н.М., Штеренберг Л.Е., Калинин В.В., Тихомирова Е.С. Геохимия осадочного марганцеворудного процесса. М.: Наука, 1968. 495 с.
 25. Стрекопытов С.В., Дубинин А.В. Определение Zr, Hf, Mo, W, Th, в стандартных образцах океанических отложений методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой // Журн. аналит. химии. 1997. Т 12, Вып. 12. С 1296–1298.
 26. Стрекопытов С.В., Успенская Т.Ю., Виноградова Е.Л., Дубинин А.В. Геохимия раннего диагенеза осадков Кандашского залива Белого моря // Геохимия. 2005. № 2. С. 144–157.
 27. Удинцев Г.Б., Турко Н.Н. Строение дна Охотского моря. М.: Наука, 1981. 176 с.
 28. 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.
 29. Чухров Ф.В., Горшков А.И., Сивцова А.В., Березовская В.В. О новых минеральных фазах океанических марганцевых микроконкрециях // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1979. № 1. С. 83–90.
 30. Чухров Ф.В., Горшков А.И., Дриц В.А. Гипергенные окислы марганца. М.: Наука, 1989. 208 с.
 31. Цой И.Б., Шастина В.В. Кайнозойский кремнистый микропланктон из отложений Охотского моря и Курило-Камчатского желоба. Владивосток.: Дальнаука, 2005. 181 с.
 32. Штеренберг Л.Е., Антипов М.П., Деркачев А.Н. Особенности конкреционного Fe-Mn-рудобразования в современных морях // Литология и полез. ископаемые. 1984. № 1. С. 62–77.
 33. Штеренберг Л.Е., Александрова В.А., Габлина И.Ф. Состав и строение марганцевых корок Японского моря // Тихоокеан. геология. 1986. № 1. С. 125–128.
 34. Штеренберг Л.Е., Антипов М.П., Ильева А.Я. и др. Железомарганцевые образования Охотского моря // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1987. № 12. С. 106–115.
 35. Bau M., Dulski P. Comparative study of yttrium and rare-earth elements behaviours in fluorine-rich hydrothermal fluids // Contrib. Mineral. Petrol. 1995. V. 119. P. 213–223.
 36. Bau M., Koschinsky A., Dulski P., Hein J.R. Comparison of the partitioning behaviors of yttrium, rare earth elements, and titanium between hydrogenetic marine ferromanganese crusts and seawater // Geochim. Cosmochim. 1996, V. 60. P. 1709–1725.
 37. Bau M. Scavenging of dissolved yttrium and rare earths by precipitating iron oxyhydroxide: Experimental evidence for Ce oxidation, Y-Ho fractionation, and lanthanide tetrad effect // Geochim. Cosmochim. 1999. V. 63, N. 1. P. 67–77.
 38. Bau M., Dulski P. Comparing yttrium and rare earths in hydrothermal fluids from the Mid-Atlantic Ridge: implications for Y and REE behaviour during near-vent mixing and for the Y/Ho ratio of Proterozoic seawater // Chemical Geology. 1999 V. 155. P. 77–90.
 39. Bonatti E., Kreamer T., Rydell H. Classification and genesis of submarine iron manganese deposits // Ferromanganese deposits on the ocean floor. Wash.: Nat Sci. Found. 1972. P. 149–165.
 40. Dullo W.-Chr., Biebow N., Georgeleit K. SO178-KOMEX Cruise Report. 2004. 125 p.
 41. Glasby G.P., Cherkashov G.A., Gavrilenko G.M., Rashidov V.A., Slotvsov I.B. // Marine Geology. 2006. V. 231. P. 163–180.
 42. Hein J.R., Fleishman C.L., Morgenson L.A. et al. Submarine ferromanganese deposits from the Mariana and Volcano Volcanic Arcs, West Pacific. USGS Open File Rep. 1987. P. 87–281.
 43. Hein J.R., Gibbs A.E., Clague D.A., Torresan M. Hydrothermal mineralization along submarine rift zones, Hawaii // Marine Georesources and Geotechnology. 1996. V. 14. P. 177–203.
 44. Hein J.R., Koschinsky A., Halbach P., et al. Iron and manganese oxide mineralization in the Pacific. In Nicholson, K., Hein, J.R. and Dasgupta, S. (eds.) // Manganese Mineralization: Geochemistry and Mineralogy of Terrestrial and Marine Deposits / Geological Society of London Special Publication. 1997. N. 119. P. 123–138.
 45. Hein J.R., Stamatakis, M.G., Dowling J.S. Trace metal-rich Quaternary hydrothermal manganese oxide and barite deposit, Milos Island, Greece. / Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy. Sec. B. // Applied Earth Science. 2000. V. 109. P. B67–B76.
 46. Koschinsky A., Stascheit A., Bau M., Halbach P. Effect of phosphatization on the geochemical and mineralogical composition of marine ferromanganese crusts // Geochim. Cosmochim. 1997. V 61, N 19. P. 4079–4094.
 47. Kuhn T., Bau M., Blum N., Halbach P. Origin of negative Ce anomalies in mixed hydrothermal-hydrogenetic Fe-Mn crusts from the Central Indian Ridge // Earth and Plan. Scien. Lett. 1998. V 163. P. 207–220.
 48. Mikhailik P.E., Miroshnichenko N.V., Lelikov E.P., Barinov N.N. Hydrothermal-sedimentary manganese deposits of submarine volcanoes from the Sea of Japan // Minerals

- of the Ocean – integrated strategies – 2. St-Petersburg. 2004. P. 173–175.
49. Mills R.A., Elderfield H. Rare-earth element geochemistry of hydrothermal deposits from the active TAG Mound, 26° N Mid-Atlantic Ridge // *Geochim. Cosmochim.* 1995. V. 59, N 17. P. 3511–3524.
50. Mills R.A., Wells D.V., Roberts. Genesis of ferromanganese crusts from the TAG hydrothermal field // *Chemical Geology*. 2001. V. 176. P. 283–293.
51. Moorby S.A., Cronan D.S., Glasby G.P. Geochemistry of hydrothermal Mn-oxide deposits from the S.W. Pacific island arc // *Geochim. Cosmochim.* V. 48. 1984. P. 433–441.
52. Pan Jiahua, Liu Shuqin, Yang Yi, Liu Xueqing. Research on geochemical characteristics of major, trace and rare-earth elements in phosphates from west Pacific seamounts // *Geological Review*. 2002. V 48, N 5. P. 534–541.
53. Rollinson H.R. *Using Geochemical Data: Evaluation, Presentation, Interpretation*. Logman Group UK limited. 1993. 352 p.
54. Usui A., Yuasa M., Yokoto S. Submarine hydrothermal manganese deposits from the Ogasavara (Bonin) Arc, off the Japan Sea // *Marine Geology*. 1986. V. 73. P. 311–322.
55. Usui A., Bau M., Yamazaki T. Manganese microchemistry buried in the Central Pacific pelagic sediments: evidence of intraplate water circulation? // *Marine Geology*. 1997. V 141. P. 269–285

Рекомендована к печати Г.Л. Кирилловой

P.E. Mikhailik, A.N. Derkachev, O.V. Chudaev, N.V. Zarubina

Ferromanganese crusts from the Kashevarov Trough undersea rises (Sea of Okhotsk)

Non-volcanic undersea rises (tilted blocks) were studied in the area of the Kashevarov Trough during Cruise 178 of the R/V "Sonne". Sedimentary rocks (conglomerates), metamorphic (biotite hornfels and tectonic breccias consisting of fragments of biotite hornfels) and intrusive (granodiorites) rocks as well as Fe-Mn crusts with a thickness of up to 15 cm were dredged from one of the tilted blocks. Structural and textural research, detailed mineral and chemical study, including rare earths and yttrium distribution, indicate that Fe-Mn crusts from the Kashevarov Trough are of hydrogenic origin.

***Key words:* Fe-Mn crusts, mineralogy, geochemistry, rare earths, Kashevarov Trough, Sea of Okhotsk**