

СОСТАВ И ПАРАГЕНЕТИЧЕСКИЕ АССОЦИАЦИИ МАССИВНОГО ПИРОЛУЗИТА ИЗ ГЛУБОКОВОДНОЙ КОТЛОВИНЫ ЯПОНСКОГО МОРЯ

Н.В. Астахова, Е.А. Лопатников

*Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева ДВО РАН,
690041, Владивосток, ул. Балтийская, 43, Россия*

При дражировании безымянной возвышенности в Центральной котловине Японского моря с глубины 3500—3200 м были подняты очень крепкие (разбиваются только молотком) обломки марганцевых образований, значительно отличающихся по внешнему виду от железомарганцевых корок этого региона. Поверхность их покрыта сажистым налетом, при снятии которого они из черных превращаются в стально-серые. Удельный вес этих образцов составляет 3.35 г/см³, а для корок этого региона он не превышает 2 г/см³. По данным рентгеноструктурного анализа, они образованы чистым пиролузитом. Вместе с пиролузитом подняты фрагменты корок, образованных тодорокитом и бернесситом. Для всех образцов пиролузита характерно аномально высокое содержание марганца — до 63 %. Отношение Mn/Fe достигает 9016. Делается вывод о гидротермальном генезисе марганцевых корок, образовавшихся на этой возвышенности.

Железомарганцевые образования, пиролузит, бернессит, тодорокит, Японское море.

COMPOSITION AND PARAGENESSES OF MASSIVE PYROLUSITE FROM THE DEEP-WATER BASIN OF THE SEA OF JAPAN

N.V. Astakhova and E.A. Lopatnikov

Hard fragments (crushed only by a hammer) of manganese deposits differing strongly in appearance from the regional ferromanganese crusts were sampled from depths of 3500—3200 m during the dredging of an unnamed seamount in the Central Basin of the Sea of Japan. Their surface has a black carbonaceous coating; after its removal, the crusts become steel-gray. The specific weight of these crust fragments is 3.35 g/cm³, whereas the regional crusts have a specific weight of <2 g/cm³. X-ray diffraction analysis showed that the sampled fragments consist of pure pyrolusite. There are also fragments of crusts formed by todorokite and birnessite. All pyrolusite samples have an abnormally high content of Mn (up to 63%). The Mn/Fe ratio reaches 9016. The conclusion is drawn that the manganese crusts formed on this seamount are of hydrothermal genesis.

Ferromanganese crusts, pyrolusite, birnessite, todorokite, Sea of Japan

ВВЕДЕНИЕ

Пиролузит широко распространен на земной поверхности как высший природный оксид марганца. Он отлагается в прибрежных частях морских и озерных бассейнов в условиях доступа кислорода, нередко образуя скопления, имеющие промышленное значение. Осадочные месторождения марганца возникают за счет коллоидных растворов, выносящихся речными водами и претерпевающих коагуляцию в прибрежных зонах морских бассейнов. Процессу коагуляции способствуют растворенные в морской воде минеральные соли, играющие роль электролитов. На земной поверхности в зоне окисления в пиролузит переходят все марганцевые минералы, по которым он образует псевдоморфозы. Сравнительно редко месторождения пиролузита гидротермального происхождения [Бетехтин, 1950].

В глубоководных частях Мирового океана в железомарганцевых корках и конкрециях, образованных гидроксидами железа и марганца со значительной примесью глинистых и терригенных минералов, основными минералами марганца являются вернадит, бернессит, тодорокит, бузерит, асболан-бузерит. Другие минералы марганца, в том числе пиролузит, встречаются редко и в незначительных количествах [Батулин, 1993; Мельников, 2005; Базилевская, 2007; и др.].

В 2011 г. в 58-м рейсе НИС «Академик М.А. Лаврентьев» проводилось геологическое опробование безымянной возвышенности, расположенной в восточной части Японской (Центральной) котловины Японского моря (рис. 1). При дражировании западного склона в центральной части возвышенности было поднято большое количество обломков железомарганцевых образований (ЖМО), преимущественно

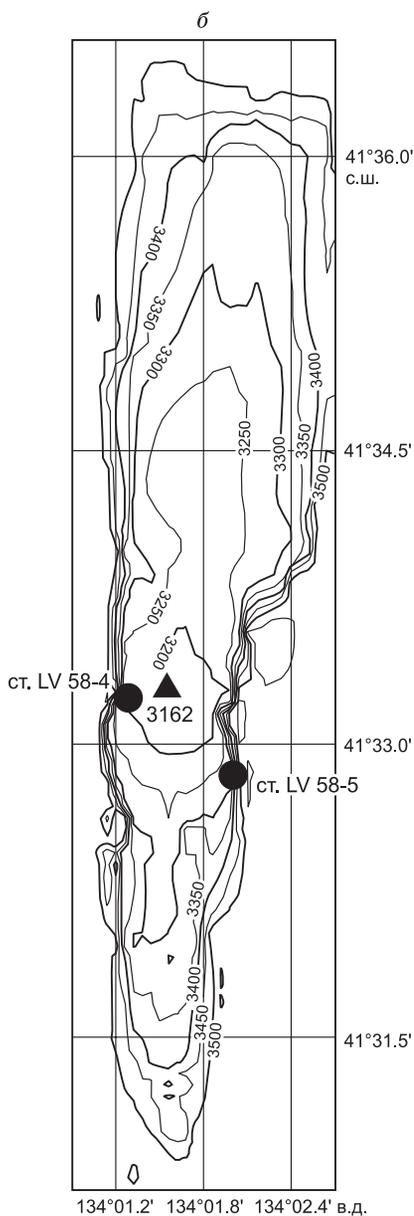
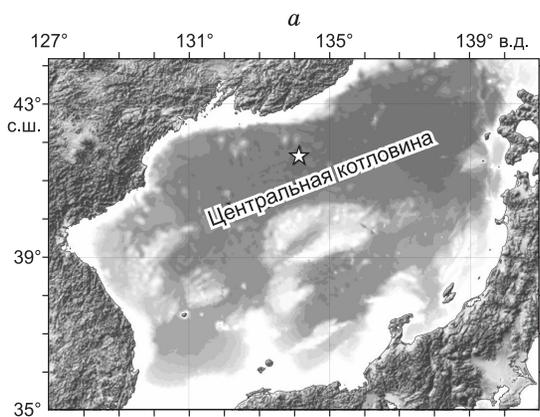


Рис. 1. Местоположение (а) и рельеф (б) безымянной возвышенности в Центральной котловине Японского моря (по материалам 58-го рейса НИС «Академик М.А. Лаврентьев»).

но корок. Среди поднятого материала находились обломки твердых, тяжелых, покрытых сажистым налетом ЖМО, значительно отличающихся от рудных корок окраинных морей северо-западной части Тихого океана.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Изучение образцов ЖМО проводилось с помощью комплекса минералогических и физико-химических методов. Минеральный состав корок изучался на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2. Плотность образцов определялась способом гидростатического взвешивания воздушно-сухих непарафинированных образцов на весах ВЛТЭ-2100.

Для определения содержания макро- и микроэлементов в ЖМО использовался атомно-эмиссионный с индуктивно связанной плазмой метод анализа на спектрометре iCAP 6500Duo (Thermo Scientific Corporation, США) в Центре коллективного пользования ДВГИ ДВО РАН. Определение содержания п.п.п. и SiO_2 выполнено гравиметрическим методом. Все определения элементов выполнялись на навеску, высушенную при 105 °С. Величина относительного стандартного отклонения при определении матричных элементов не превышает 4—5 %, для микроэлементов приведена в табл. 1. Эти данные получены на основании анализа отечественного стандартного образца железомарганцевой корки ГСО 5376-90 (ООПЕ 604) 11 независимыми измерениями [Зарубина и др., 2014].

Для выяснения особенностей микростроения и этапности рудоотложения были изготовлены аншлифы железомарганцевых корок, которые изучались при помощи микронзондового анализатора JXA-8100 (JEOL, Япония) с тремя волновыми спектрометрами, доукомплектованными энергодисперсионным спектрометром INCAx — sight (OXFORD Instruments, Англия) в Центре коллективного пользования ДВГИ ДВО РАН. Аншлифы изготавливались с использованием алмазных паст на органической основе, не содержащих примесей в количествах, достигающих предела обнаружения прибора (0.01 мас. %).

ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ БЕЗЫМЯННОЙ ВОЗВЫШЕННОСТИ

Безымянная возвышенность в Японской (Центральной) котловине Японского моря была обнаружена сотрудниками ТОИ ДВО РАН в 1990 г. при сейсмических работах в 7-м рейсе НИС «Профессор Гагаринский»

[Карнаух и др., 2007]. В 2011 г. в 58-м рейсе НИС «Академик М.А. Лаврентьев» для выяснения размеров и строения этой возвышенности были проведены батиметрическая съемка и геологическое опробование (драгирование) склонов [Съедин и др., 2014]. В результате проведенных работ было выявлено, что эта возвышенность вытянута примерно на 10.5 км строго в меридиональном направлении и хорошо

обособляется по изобате 3500 м (см. рис. 1). Ширина по подножию в северной части составляет порядка 2.2 км, а в южной — около 1.2 км. Вершина ее находится на глубине 3350—3300 м. Она практически выровнена, лишь в центральной части выделяется пологое поднятие с глубинами менее 3200 м (минимальная глубина 3162 м). Вдоль западного подножия на всем протяжении структуры прослеживается неглубокий (относительная глубина 40—60 м) желоб, отчетливо выраженный в рельефе дна. Особенностью этой возвышенности является наличие практически линейной, как будто обрезанной, западной стороны с очень крутыми склонами, особенно в ее центральной части. Такие участки являются наиболее благоприятными для проведения геологического опробования с помощью драги. Драгирование производилось на западном (ст. LV 58-4) и восточном (ст. LV 58-5) склонах в интервале 3500—3200 м. На обеих станциях поднято довольно значительное количество (ст. LV 58-4 порядка 40—50 кг; ст. LV 58-5 около 2 кг) каменного материала. На станции LV 58-4 поднятый материал представлен обломками железомарганцевых образований размером до 10 см и незначительным количеством слаболитифицированных осадочных пород (глины с пирокластикой, глинистые туффиты), часто с Fe-Mn корочкой толщиной до 2 см. Согласно данным диатомового анализа, эти породы формировались в плиоцен-плейстоценовое время (около 5.3—2.0 млн лет назад) на глубинах, близких к современным [Съедин и др., 2014]. На станции LV 58-5 были подняты только мелкопористые (поры составляют не менее 20 % объема породы) афировые базальты, в большей части довольно интенсивно измененные. По внешнему виду они подобны базальтам вулканических построек глубоководных котловин Японского моря [Съедин и др., 2014].

Таблица 1. Результаты определения элементов (г/т) в стандартном образце рудной корки ГСО 5376-90 (ООПЕ 604)

Элемент	Найдено X ($n = 11$)	S	S_1	Аттестовано
Cu	1319 ± 52	77	5.8	1300 ± 100
Ni	3263 ± 151	226	6.9	3400 ± 200
Co	2738 ± 162	241	8.8	2700 ± 100
Zn	553.9 ± 32.8	48.9	8.8	600 ± 50
Pb	1049 ± 53	79	7.5	1050 ± 50
As	140.4 ± 19.0	28.3	20.0	140 ± 30
Mo	350.3 ± 16.3	25.2	7.2	350 ± 30
W	51.98 ± 2.86	4.25	8.1	—
Cr	59.43 ± 3.46	5.15	8.7	67 ± 8
V	566.3 ± 27.4	40.9	7.2	540 ± 60
Ba	1599 ± 33	49	3.1	1600 ± 200
Sr	1099 ± 54	81	7.4	1100 ± 100
Li	20.10 ± 2.03	3.03	15.0	19
Rb	19.10 ± 1.40	2.09	11.0	19 ± 3
Cs	0.80 ± 0.04	0.06	7.9	—
U	6.71 ± 0.45	0.67	10.0	6 ± 2
Zr	512.2 ± 18.7	27.8	5.4	550 ± 40

Примечание. n — количество независимых измерений, S — среднее квадратичное отклонение результатов, S_1 — относительное среднее квадратичное отклонение ($S_1 = S \cdot 100 / X$ %). Данные взяты из работы [Зарубина и др., 2014]. X — измеренное содержание элемента.

СТРОЕНИЕ И ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ЖЕЛЕЗОМАРГАНЦЕВЫХ ОБРАЗОВАНИЙ

Поднятые на ст. LV 58-4 образцы ЖМО по внешнему виду подразделяются на однослойные и двухслойные. К однослойным относятся черные, твердые, массивные, угловатые обломки, вероятно, оторванные от основной рудной корки (залежи?), покрывающей поверхность склона.

Значительная часть этих обломков более тяжелая, чем остальные. Удельный вес их составляет 3.35 г/см^3 , а для обычных корок этого региона не превышает 2 г/см^3 . Поверхность этих образцов покрыта сажистым налетом, который пачкает руки. При снятии налета они из черных превращаются в стально-серые (рис. 2, б). Как правило, эти образцы очень твердые, разбиваются только молотком. На сколе образцов выделяются участки, образованные сростками мелких кристаллов с алмазным блеском. Встречаются более светлые серые прожилки с пустотками, выстланными этими же кристаллами (см. рис. 2, в). В некоторых образцах обнаружены участки, образованные лучистыми агрегатами игольчатых кристаллов (см. рис. 2, г). По данным рентгеноструктурного анализа, эти «тяжелые» образцы являются пирролюзитом или смесью пирролюзита и бернессита (см. рис. 2, а). Более легкие образцы образованы тодорокитом и бернесситом, иногда с примесью вернадита [Астахова и др., 2015]. Пирролюзит легко отличается от других образцов ЖМО по удельному весу и наличию сажистого налета, пачкающего руки. Этот налет, вероятно, также является пирролюзитом, который кроме плотных скрытокристаллических агрегатов образует в том числе землистые и сажистые (мажет руки) массы и рыхлые налеты [Горная энциклопедия].

Двуслойные корки подразделяются на два типа. Одни из них с нижним ожелезненным и верхним марганцевым слоями (см. рис. 2, ж), другие черного цвета с плотными и пористыми или почковидными марганцевыми слоями (см. рис. 2, д). Они также образованы тодорокитом и бернесситом, часто с примесью вернадита. Почковидный слой неоднороден: есть более гладкие участки (формировались на плотном субстрате) и есть пористые с наростами типа сталактитов длиной до 1 см, легко разделяющимися друг от друга (см. рис. 2, е). Встречаются единичные образцы, где один слой представлен пирролю-

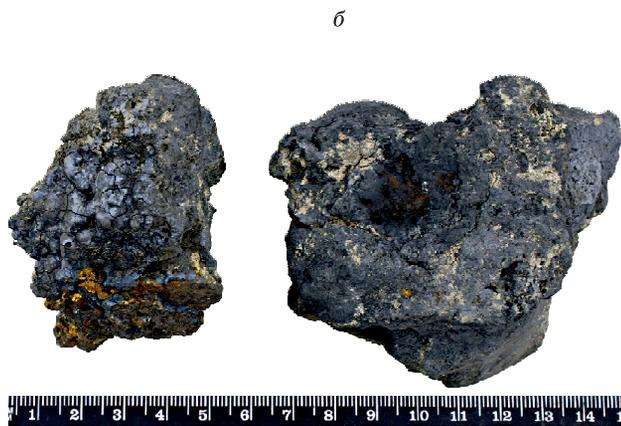
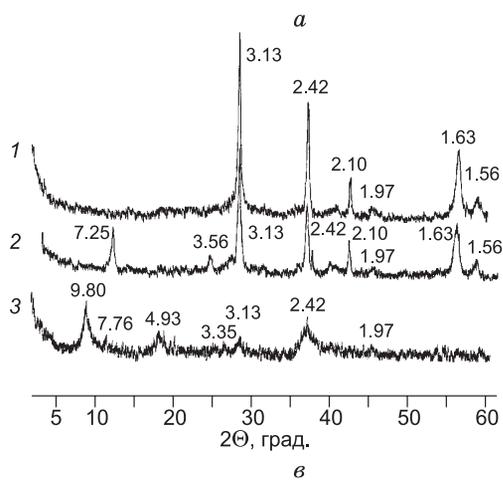


Рис. 2. Железомарганцевые образования безымянной возвышенности Японского моря.

a — рентгенограммы пиролюзита (1), пиролюзита и бернесита (2), тодорокита и вернадита ? (3); *б-г* — общий вид (*б*) и внутреннее строение образцов пиролюзита: на сколе видны более светлые серые прожилки, образованные мелкими кристаллами с алмазным блеском с пустотками, высланными этими же кристаллами (обр. 3, увел. 7) (*в*), и отдельные участки, образованные лучистыми агрегатами игольчатых кристаллов (увел. 4) (*г*); *д* — почковидные выделения бернесита с примесью тодорокита (обр. 10, увел. 4); *е* — почковидные выделения (псевдосталактиты?) бернесита и тодорокита с примесью вернадита. Почки размером до 1 см хорошо отделяются, покрыты коричневатым налетом (обр. 9, увел. 3); *ж* — граница между верхним марганцевым, образованным тодорокитом, и нижним ожеженным слоями (обр. 11, увел. 6); *з* — ожеженные литифицированные отложения (обр. 13, увел. 3).

зитом, а другой — почковидной коркой тодорокита с примесью вернадита. В этом случае пиролюзит трещиноватый, с многочисленными полостями, заполненными глинистым веществом, часто рыжего цвета за счет гидроксидов железа.

Кроме перечисленных типов ЖМО, среди поднятого материала выявлены единичные обломки осадочных пород, представляющие собой переслаивание рыжих глинистых слоев и тонких (до 1 мм) черных прослоев тодорокита.

Также обнаружено несколько образцов, в основании которых находятся зеленовато-серая глина, блестящая и скользкая на ощупь (так называемая «жирная» глина), или ожеженные литифицированные отложения (см. рис. 2, *з*). Вероятно, это краевые участки корковых образований. По данным рентгеноструктурного анализа, в состав глины входят минералы типа смектит-гидрослюда, с примесью хлорита, гидрослюда, кварца и плагиоклаза.

Изучение аншлифов пиролюзита с помощью микрозондового анализатора показало, что его матрица имеет единый химический состав, соответствующий формуле MnO_2 , с незначительной постоян-

Таблица 2. Результаты микрозондового анализа (%) аншлифов пиролюзита и слоистого ЖМО безымянной возвышенности (Центральная котловина, Японское море)

Номер точки	Mn	Fe	Si	Al	Ca	Na	Mg	K	Mo	F	Cl	P	S	Zr	Sr	Ba	O	Сумма	
Рис. 3, а																			
1	58.39	—	0.28	—	0.23	—	—	—	—	—	—	0.19	—	—	—	—	30.08	89.17	
2	51.49	0.60	0.75	0.35	0.33	—	—	0.13	0.47	—	0.19	—	—	—	—	—	20.25	74.56	
3	56.35	—	0.35	—	0.20	—	—	—	—	—	0.16	0.20	—	—	—	—	25.90	83.16	
4	59.45	0.46	0.44	—	0.28	—	0.30	—	—	—	—	—	—	—	—	—	31.10	92.03	
5	51.72	—	0.76	0.20	0.27	—	0.26	0.16	—	—	—	—	—	—	—	—	23.49	76.87	
Рис. 3, б																			
1	59.04	—	0.50	—	0.29	—	0.33	—	—	—	0.15	—	0.11	0.47	—	—	31.89	92.77	
2	58.20	—	0.38	—	0.21	—	—	—	—	—	0.17	0.27	—	—	—	—	28.90	88.13	
3	59.89	—	0.41	—	0.28	—	—	—	—	—	—	0.24	—	—	—	—	32.05	92.88	
4	59.03	0.44	0.35	—	0.33	—	—	—	—	—	—	0.37	—	—	—	—	33.84	94.36	
5	60.24	—	0.41	—	0.37	—	—	—	—	—	—	0.30	—	—	—	—	34.22	95.53	
6	59.10	—	0.37	—	0.37	—	0.24	—	—	—	—	0.31	0.15	—	—	—	33.59	94.13	
Рис. 3, в																			
1	0.74	8.35	23.45	4.91	—	0.61	3.18	2.69	—	—	0.20	—	0.54	—	—	—	35.22	79.88	
2	38.31	2.85	4.71	1.18	1.61	2.06	1.93	0.96	—	—	0.49	—	0.34	—	—	—	28.19	82.65	
Рис. 3, г																			
1	50.36	0.93	0.27	—	1.66	3.47	1.59	0.77	—	—	0.29	—	—	—	—	—	35.89	95.24	
2	25.78	10.58	11.43	2.18	0.90	1.67	2.84	1.92	—	2.53	0.25	—	0.19	—	—	—	35.72	95.99	
Рис. 3, д																			
1	35.72	2.81	5.78	1.29	1.79	2.11	2.09	1.01	—	—	1.04	—	0.79	—	—	—	27.52	81.94	
2	51.48	0.63	0.54	—	1.36	4.19	1.26	0.84	—	—	0.25	—	—	—	—	—	33.53	94.09	
Рис. 3, е																			
1	—	—	—	—	0.18	—	—	—	—	—	—	—	14.40	—	3.61	54.29	26.07	98.56	

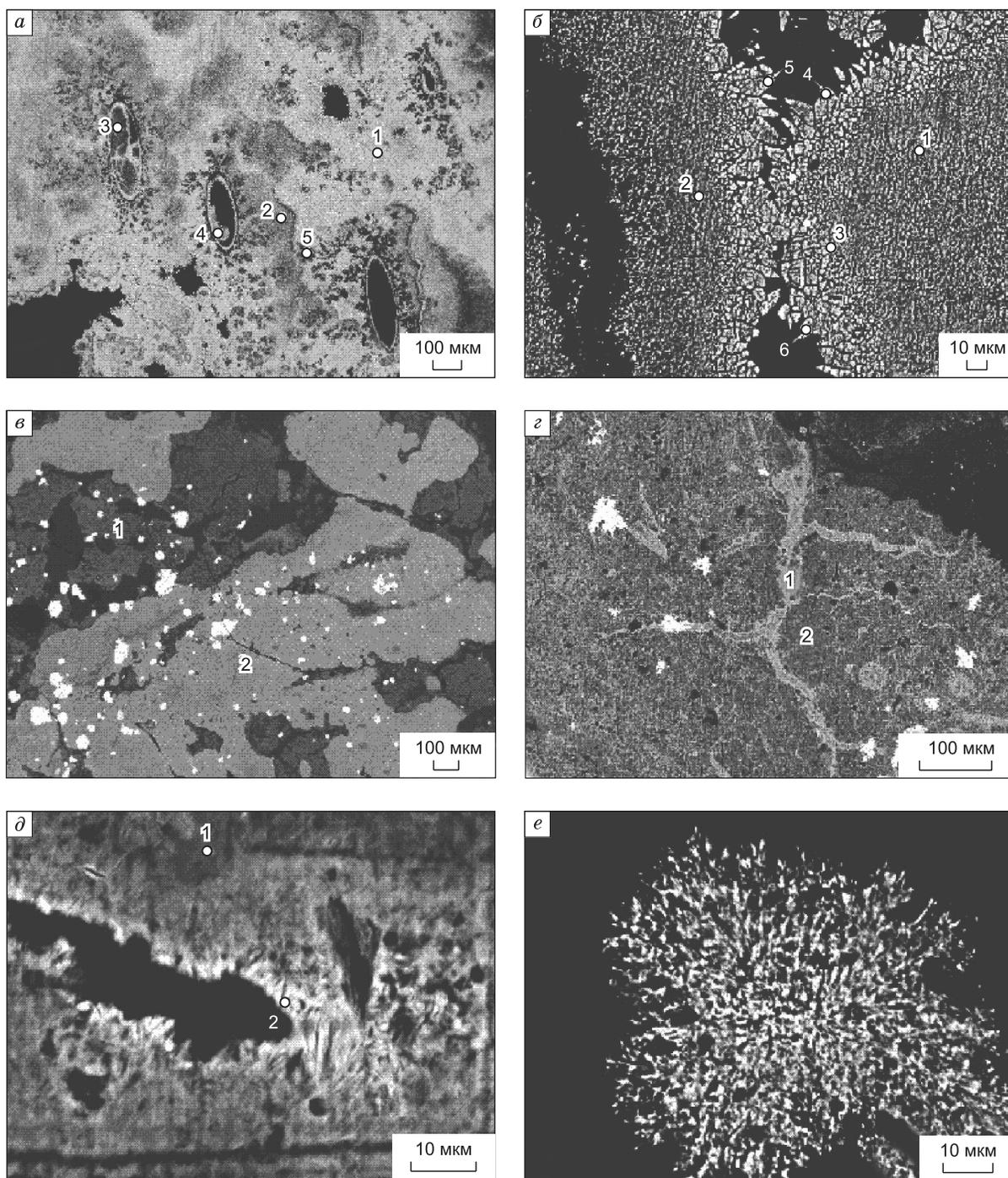


Рис. 3. Микротекстуры пиролюзита (а, б) и слоистого ЖМО (в—е).

а — марганцевая матрица, *б* — фрагмент полости неправильной формы, выстланной мелкими кристаллами, кристаллы и матрица имеют практически идентичный химический состав; *в* — железокремнистые отложения перекрыты железокремнисто-марганцевыми, *г* — марганцевый прожилок в железокремнисто-марганцевой матрице, *д* — оконтуривание микрополости гидроксидами марганца, *е* — дендровидный кристалл барита; на рис. *в* и *г* барит выделяется в виде многочисленных белых пятен разного размера.

ной примесью кремния и кальция (рис. 3, *а, б*, табл. 2). Часто в матрице присутствует примесь фосфора, хлора, реже железа, магния, серы, циркония и молибдена. Серые дендровидные выделения в матрице имеют примесь алюминия и калия (см. рис. 3, *а*, табл. 2). Содержание каждого из этих элементов-примесей не превышает десятых долей процента. В образце встречаются многочисленные пустоты как в виде правильных овалов, вытянутых в одном направлении, так и произвольной формы (см. рис. 3, *а*).

Таблица 3. Химический состав (%) железомарганцевых образований безымянной возвышенности (Центральная котловина, Японское море)

Элемент	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Mn	63.06	60.31	60.87	59.68	56.68	57.60	30.73	57.72	51.18	44.13	16.84	22.60	0.31
Fe	0.01	0.01	0.03	0.06	0.83	1.64	5.62	0.21	0.31	2.59	19.32	7.27	41.87
Si	0.36	0.39	0.58	0.36	0.83	1.79	9.72	0.94	1.16	4.49	11.31	13.23	9.49
Al	0.18	0.17	0.21	0.18	0.49	0.57	2.09	0.48	0.48	1.36	1.40	2.63	1.03
Ti	0.01	0.003	0.004	0.005	0.02	0.02	0.07	0.01	0.01	0.04	0.04	0.09	0.03
Mg	0.07	0.09	0.26	0.15	0.21	0.30	1.54	0.45	1.21	1.25	1.49	2.14	1.26
Ca	0.33	0.25	0.38	0.37	0.44	0.51	1.17	0.48	1.51	1.41	1.24	0.73	0.16
Na	0.18	0.20	0.39	0.34	0.75	0.44	2.22	0.47	3.80	2.75	1.24	2.18	0.56
K	0.12	0.07	0.27	0.15	0.19	0.36	1.43	0.46	0.79	1.17	1.48	1.64	1.11
P	0.08	0.07	0.08	0.07	0.14	0.07	0.05	0.06	0.08	0.13	0.20	0.03	0.11
П.п.п.	13.37	13.44	13.56	13.50	13.30	12.82	12.02	13.48	18.11	13.41	10.97	12.32	10.66
Mn/Fe	9016.27	8623.15	1974.10	949.86	68.47	35.04	5.47	272.03	162.61	17.03	0.87	3.11	0.01
(Mn+Fe)/Ti	6307	6294	22695	12534	13748	3814	1835	857	3881	3337	885	771	487
Al/(Al + Mn + Fe)	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.008	0.010	0.054	0.008	0.009	0.028	0.037	0.081

Примечание. 1–6 – корки однослойные, образованные пиролюзитом (1–4), пиролюзитом и бернесситом (5), тодорокитом с примесью вернадита (6); 7–11 – корки двухслойные: слой трещиноватого пиролюзита (7), почковидный тодорокит с примесью вернадита (8); почковидные выделения (псевдосталактиты?) бернессита и тодорокита с примесью вернадита (9) (см. рис. 2, е); слой, образованный бернесситом и тодорокитом (10); нижний, ожелезненный, слой (11) (см. рис. 2, ж); 12 – валовая проба слоистой корки; 13 – ожелезненные литифицированные отложения (см. рис. 2, з).

Анализ выполнен в Центре коллективного пользования ДВГИ ДВО РАН. Определение содержания SiO_2 и п.п.п. выполнено методом гравиметрии, остальных элементов – методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на спектрометре iCAP 6500Duo. Пробоподготовка – кислотное разложение. Предел обнаружения макроэлементов в пробах 0.001 %.

Стены всех полостей покрыты друзами кристаллов, имеющих практически тот же химический состав, что и основная матрица (см. рис. 3, б, табл. 2). Овалы бывают как полые, так и частично или полностью заполненные гидроксидами марганца, по составу аналогичными основной матрице. Объяснить причину возникновения полостей такой правильной овальной формы, вытянутых в одном направлении, мы пока не можем.

Совершенно другое микростроение имеет образец, представляющий собой переслаивание глинистых слоев и тодорокита (обр. 12). На микроснимках (рис. 3, в–е) отчетливо видна этапность рудообразования. Первичны были отложения железокремнистого состава, которые сменились отложениями железокремнисто-марганцевыми (см. рис. 3, в; табл. 2), а затем марганцевыми. Последние выделяются вдоль мелких трещинок (см. рис. 3, г; табл. 2) или по краю мелких пустоток неправильной формы (см. рис. 3, д; табл. 2). В завершающую стадию происходит образование дендритных кристаллов барита (см. рис. 3, в, г).

Химический состав изученных корок приведен в табл. 3. Для всех образцов пиролюзита характерно аномально высокое содержание марганца (60–63 %) при очень низком содержании железа (0.01–0.06 %). Причем увеличение содержания Fe до 0.06 % наблюдается у корки, лежащей на глинистом основании. Отношения Mn/Fe в пиролюзите варьируют от 950 до 9016. Исключение составляет пиролюзитовый слой в двухслойном образце. Благодаря своему строению, он содержит значительную примесь глинистого вещества, в том числе ожелезненного, что сказалось на его химическом составе: уменьшении содержания Mn до 30.7 %, увеличение Fe до 5.6 %, при одновременном увеличении содержания макроэлементов (Si-K) (см. табл. 3, обр. 7). Отношение Mn/Fe в нем составляет 5.47, но оно действительно для валовой пробы, а не для собственно марганцевого образования. В образцах, образованных пиролюзитом и бернесситом, тодорокитом или тодорокитом и бернесситом, содержание Mn несколько меньше, чем в чистом пиролюзите, и составляет 44.1–57.7 %, Fe увеличивается от 0.2 до 2.6 %, отношение Mn/Fe варьирует от 17 до 272. В слоистых обломках и в ожелезненных нижних частях двухслойных корок содержание Mn составляет 22.6 и 16.8 %, Fe = 7.3 и 19.3 %, Mn/Fe = 3.11 и 0.87. В этих же образцах отмечается высокое содержание Si: 13.2 и 11.3 % соответственно (см. табл. 3, обр. 11, 12). В ожелезненном глинистом осадке (обр. 13) содержание Mn незначительно (0.3 %), а Fe и Si составляет 41.9 и 9.5 % соответственно. Пределы изменения концентраций марганца в ЖМО Тихого океана составляют 0.07–50.3 %, железа — 0.3–41.9 % [Батулин, 1993].

Таблица 4. Содержание микроэлементов (г/т) в железомарганцевых образованиях безымянной возвышенности (Центральная котловина, Японское море)

Элемент	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Cu	12.1	35.1	39.7	80.6	202.7	26.0	184.5	51.6	21.6	47.6	82.2	404.3	39.8
Ni	151.6	514.5	321.5	482.3	367.8	355.5	527.5	465.2	76.3	115.4	144.0	291.9	121.0
Co	88.4	91.2	134.3	110.1	40.9	175.6	203.3	267.1	26.4	82.0	126.0	460.5	39.2
Zn	57.2	134.0	190.4	314.7	553.2	76.3	410.8	221.5	100.2	113.1	197.9	235.9	174.6
Pb	4.2	8.1	3.7	6.9	10.1	4.6	24.0	8.1	7.9	6.8	27.2	12.2	58.7
Sn	0.6	3.3	2.7	13.7	3.7	1.9	4.2	1.6	2.5	4.4	6.0	17.5	2.8
As	27.9	32.6	42.2	41.6	37.3	46.4	56.4	44.0	38.3	18.1	169.5	60.6	129.0
Mo	85.9	116.4	142.5	132.8	134.3	248.0	397.1	206.5	263.4	129.0	209.1	441.4	12.3
W	34.5	166.0	137.8	172.0	70.8	69.9	13.2	204.2	240.6	30.8	89.1	154.6	97.9
Cr	4.6	7.0	9.5	6.4	8.7	9.6	36.6	11.6	2.0	26.4	21.6	41.0	16.8
V	44.2	63.3	67.3	85.0	169.0	77.3	340.3	77.8	99.2	172.5	184.2	656.0	278.3
Ba	4088.0	552.0	2198.0	1566.0	2043.0	3803.0	6182.0	7265.0	2346.2	7175.0	2328.0	14970.0	56.7
Sr	1365.0	765.2	1038.0	923.2	1118.0	1332.0	801.3	1523.0	674.0	991.5	589.2	1373.0	47.7
Li	3.7	6.3	19.6	40.1	99.3	46.9	813.5	18.3	792.1	900.2	48.6	137.4	10.2
Rb	0.4	0.7	3.2	1.6	6.3	9.9	57.8	8.3	11.8	29.2	45.4	67.1	52.3
Cs	0.1	0.1	0.3	0.1	0.6	0.8	4.3	0.6	0.1	2.2	2.6	4.6	3.1
U	10.0	19.6	16.7	12.8	17.5	16.5	2.4	19.0	10.2	4.1	15.1	2.3	1.3
Zr	13.9	2.7	11.7	7.7	27.6	12.0	32.8	6.6	6.2	34.3	32.8	34.2	12.9
Y	1.65	4.54	7.55	8.03	19.03	6.85	27.00	9.86	4.4	11.91	19.89	24.57	20.62
La	0.94	3.17	5.25	6.73	16.11	3.86	21.36	10.16	3.61	8.36	15.30	29.27	7.62
Ce	1.86	6.61	7.01	8.51	43.08	7.14	31.29	20.74	9.46	19.63	41.12	46.20	33.50
Nd	1.08	3.18	5.88	7.52	16.03	3.42	16.37	11.35	3.33	6.17	11.74	25.19	9.28
Sm	0.20	0.68	1.25	1.72	3.87	0.65	3.14	2.42	0.64	1.09	2.43	4.94	2.57
Nb	1.44	1.13	1.07	1.91	1.47	2.61	3.77	1.04	0.4	4.09	2.35	4.03	2.09
Cu+Ni+Co	252.1	640.8	495.5	673.0	611.4	557.1	915.3	783.9	124.3	245.0	352.2	1156.7	200.0

Примечание. Описание образцов приведено в табл. 3.

Содержание алюминия и титана в образцах варьирует от 0.17 до 2.63 % и от 0 до 0.09 % соответственно. Причем увеличение этих элементов наблюдается в образцах, имеющих примесь глинистого вещества. Величина титанового модуля $(Mn + Fe)/Ti$ изменяется от 487 до 22695. Анализ, проведенный Ю.Г. Волохиным, показал, что для гидротермальных ЖМО значения этого модуля находятся в пределах от 25 до 60, а в гидротермальных выше 100 [Гайоты..., 1995]. Величина алюминиевого модуля $Al/(Al + Fe + Mn)$, указывающего на содержание в осадке эксгальтативной компоненты при значении менее 0.4 [Bostrom, 1973], варьирует от 0.003 до 0.081.

Содержание цветных металлов в образцах ЖМО незначительно (г/т): Cu — от 12 до 203, Ni = 76—528, Co = 39—461, Zn = 57—553 (табл. 4). Суммарное содержание Ni, Co, Cu находится в пределах 124—1157 г/т. Минимальное количество цветных металлов содержат почки, а максимальное, как и большинство других микроэлементов, приурочено к слоистым образцам. В чистом пиролюзите сумма этих элементов варьирует от 252 до 641 г/т. Распределение других элементов также неравномерно. Величина отношения максимального значения к минимальному варьирует от 5 до 20 (см. табл. 4). Связи между их содержанием и минеральным составом ЖМО не прослеживаются.

Изученные ЖМО имеют высокие содержание Ba до 14970 г/т и Sr до 1373 г/т, в то время как в осадке содержание их 56.7 и 47.7 г/т соответственно. Максимальное значение бария содержит слоистый образец, в котором при микроскопическом исследовании обнаружили многочисленные выделения барита (см. рис. 3, в, г). Обогащение барием характерно для всех ЖМО Японского моря [Астахова, 2013].

На спайдер-диаграмме (рис. 4), нормированной по хондриту [Sun, McDonough, 1989], видно, что изученные ЖМО имеют аналогичный характер распределения элементов. Для сравнения была построена спайдер-диаграмма плиоцен-плейстоценового базальта возвышенности Беляевского, наиболее близко расположенной к безымянной возвышенности. Полученные спектры ЖМО и базальта имеют похожий рисунок. Отличия наблюдаются лишь в более сильном обогащении ЖМО по сравнению с базальтом Ba и Sr и в значительном обеднении Ti. Вероятно, это связано с разной степенью растворимости мине-

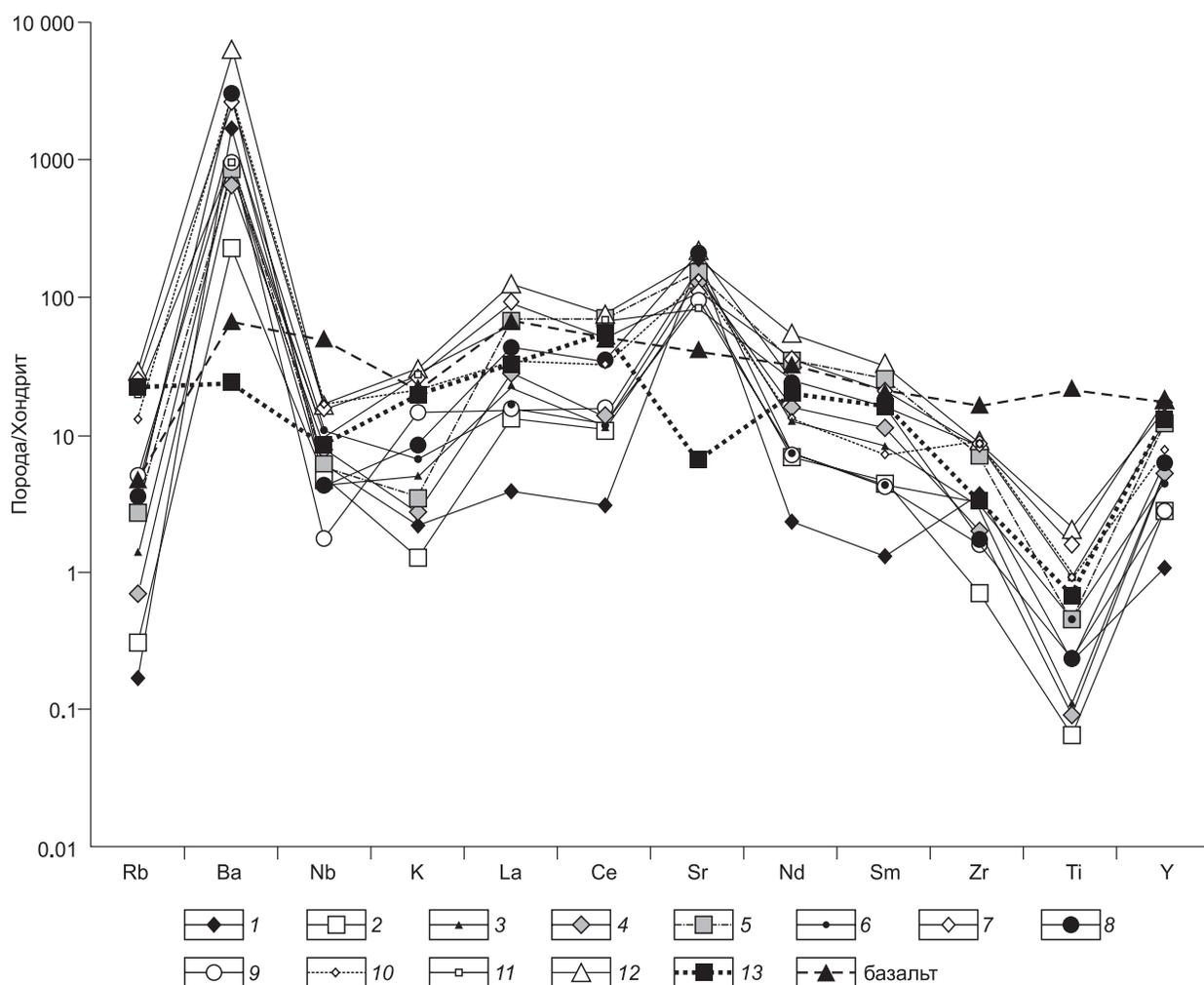


Рис. 4. Спайдер-диаграммы для ЖМО безымянной возвышенности и базальта возвышенности Беляевского, нормированных к хондриту [Sun, McDonough, 1989].

Номера проб соответствуют табл. 3, 4, химический состав базальта взят из работы [Емельянова, Леликов, 2010].

ралов, содержащих эти элементы, гидротермальными растворами и с подвижностью их в водном флюиде. Ожелезненный осадок имеет Sr минимум и более низкое содержание Ba, чем ЖМО и базальт. Скорее всего, это связано с пропиткой гидротермальными растворами уже сформированного терригенного глинистого осадка.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изученные образцы представляют собой марганцевые корки, в том числе мономинеральные, обогащенные микроэлементами. Учитывая, что корки на безымянной возвышенности залегают на осадках плиоцен-плейстоценового возраста [Съедин и др., 2014], можно предположить, что формирование их произошло в позднплейстоцен-голоценовое время.

Результаты детального изучения ЖМО безымянной возвышенности позволяют с большой долей уверенности говорить о том, что образование их связано с гидротермально-осадочным процессом. На это указывают:

1. Очень высокое значение отношения Mn/Fe, достигающее величины 9016. Это говорит о сильном элементном фракционировании рудообразующего раствора, что характерно для гидротермальных отложений. Такие гидротермальные марганцевые отложения связаны, как правило, с современными активными подводными вулканами или встречаются на неактивных в настоящее время хребтах и центрах спрединга как свидетельство древней низкотемпературной гидротермальной деятельности [Usui, Someya, 1997].

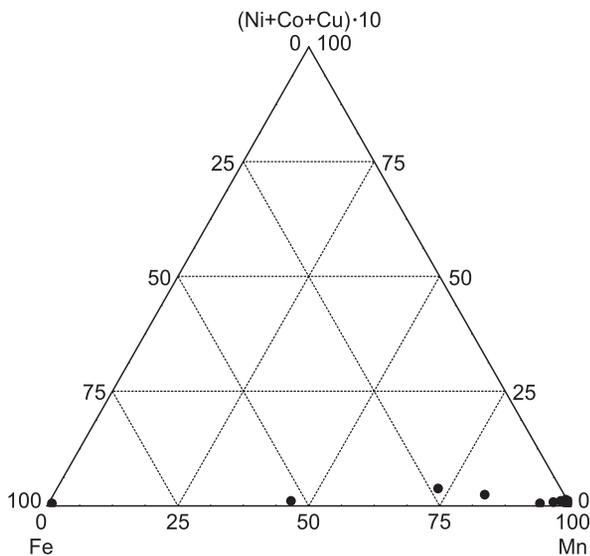


Рис. 5. Состав ЖМО (%) безымянной возвышенности на диаграмме Е. Бонатти [Bonatti et al., 1972].

2. Высокие от 771 до 22695 значения железомарганцево-титанового модуля $(Mn + Fe)/Ti$. Для гидротермальных ЖМО значения этого модуля находятся в пределах от 25 до 60, а в гидротермальных — выше 100 [Гайоты..., 1995]. В осадке с содержанием марганца 0.3 % этот модуль достигает значения 487, а при значении его более 25 осадки относятся к металлоносным. Образование таких осадков связано с дополнительным поступлением рудного вещества из гидротермальных растворов [Страхов, 1976].

3. Очень низкое значение алюминиевого модуля $Al/(Al + Fe + Mn)$ от 0.003 до 0.081, что указывает на значительное содержание в рудных отложениях

экссалативной компоненты. Пограничное значение этого модуля 0.4 [Bostrom, 1973].

4. На диаграмме Е. Бонатти, классифицирующей железомарганцевые образования на гидротермальные и гидротермальные по суммарному содержанию Ni, Co и Cu, изучаемые ЖМО располагаются у ее основания (рис. 5), что, согласно [Bonatti et al., 1972], характеризует существенно гидротермальный источник вещества, участвовавшего в их образовании.

5. Минеральная ассоциация (тодорокит и бернессит) также типична для гидротермальных корок [Лисицын и др., 1990].

Гидротермальный генезис марганцевых корок на безымянной возвышенности не является исключением, так как образование ЖМО в результате поствулканической газогидротермальной деятельности на склонах подводных вулканических возвышенностях имеет широкое распространение в дальнеокеанических морях [Гавриленко, 1997; Аникеева и др., 2008; Астахова и др., 2010; Астахова, Леликов, 2013].

Корреляционный анализ концентраций элементов также может помочь решению ряда генетических проблем. В результате статистической обработки данных были построены корреляционная матрица ($n = 12$, не включен обр. 13, осадок) и дендрограмма связей элементов в образцах ЖМО (табл. 5, рис. 6). Уровень значимого коэффициента корреляции ($r_{\text{знач.}} = 0.553$) определялся по критерию Пирсона с вероятностью ошибки 5 %. На рис. 5 отчетливо видно, что все элементы подразделяются на две независимые группировки, которые условно можно назвать алюмосиликатная и марганцевая.

В группу марганца входят U, W, Zn и Ni. Положительная корреляция у марганца только с этими элементами, за исключением цинка, но значимая связь прослеживается только между Mn и U ($r_{\text{знач.}} = 0.56$) (см. табл. 5). Цинк не имеет значимых связей ни с одним из элементов, но наиболее высокие коэффициенты корреляции у него с медью и никелем. Нами обнаружены единичные очень мелкие зерна цинкистой меди в пирролизите, но в целом содержание в образцах никеля и цинка выше, чем меди. Вероятно, поэтому Ni и Zn вошли в группу марганца.

Алюмосиликатная группировка разделяется на две ветви, каждая из которых, в свою очередь, также делится на две группы, образуя пять независимых геохимических групп: лития, железа, бария, собственно алюмосиликатную и медно-редкоземельную. Наиболее крупная из них, алюмосиликатная, объединяет Si, Al, Ti, K, Mg, Cr, Mo, Cs, Rb, Zr, Nb и связана, вероятнее всего, с примесью донного осадка. В этом осадке, согласно микронзондовым исследованиям, кроме глинистых минералов встречаются кремнистые створки диатомей, ильменит и циркон.

Несмотря на то, что железо имеет значимый коэффициент корреляции со многими элементами алюмосиликатной группы, оно совместно с As и Pb образует собственную группу Fe. По-видимому, это связано с несколькими источниками железа: фонового терригенного осадка и отложениями гидротермальных железосодержащих флюидов. На присутствие этого флюида указывает наличие рыжего, ожезненного осадка, где содержание Fe достигает 41.87 %, а значение железомарганцево-титанового модуля $(Mn + Fe)/Ti = 487$ (см. табл. 3, обр. 13). К группе железа примыкает и фосфор. Коэффициент корреляции между Fe и P 0.57.

Группа лития объединяет Li, Na и Ca. В некоторых образцах ЖМО содержание лития достигает 900 г/т (см. табл. 4). Высокие содержание лития являются индикаторами гидротермального происхождения ЖМО [Chan, Hein, 2007].

Корреляционная матрица

Таблица 5.

Элемент	Fe	Si	Al	Ti	Mg	Ca	Na	K	P	Cu	Ni	Co	Zn	Pb	Sn	As	Mo	W	Cr	V	Ba	Sr	Li	Rb	Cs	U	Zr	Y	La	Ce	Nd	Sm			
Fe	-0.88	1																																	
Si	-0.98	0.81	1																																
Al	-0.89	0.60	0.94	1																															
Ti	-0.85	0.55	0.92	0.99	1																														
Mg	-0.91	0.64	0.90	0.92	0.87	1																													
Ca	-0.62	0.47	0.50	0.52	0.44	0.75	1																												
Na	-0.51	0.20	0.43	0.55	0.49	0.76	0.90	1																											
K	-0.95	0.73	0.93	0.93	0.88	0.98	0.75	0.68	1																										
P	-0.27	0.57	0.10	-0.08	-0.12	0.03	0.34	0.02	0.13	1																									
Cu	-0.60	0.31	0.69	0.77	0.81	0.61	0.04	0.24	0.55	-0.23	1																								
Ni	0.23	-0.28	-0.13	-0.08	-0.04	-0.32	-0.57	-0.51	-0.30	-0.48	0.18	1																							
Co	-0.48	0.25	0.62	0.67	0.68	0.52	-0.10	0.03	0.50	-0.52	0.70	0.26	1																						
Zn	-0.16	0.07	0.16	0.21	0.26	0.05	-0.10	-0.06	0.07	0.09	0.55	0.50	0.05	1																					
Pb	-0.84	0.85	0.77	0.63	0.59	0.63	0.50	0.28	0.71	0.39	0.36	0.05	0.18	0.39	1																				
Sn	-0.47	0.28	0.53	0.53	0.55	0.47	0.00	0.15	0.41	-0.22	0.73	0.13	0.58	0.26	0.19	1																			
As	-0.72	0.94	0.63	0.35	0.30	0.43	0.31	0.01	0.52	0.58	0.15	-0.19	0.15	0.07	0.79	0.19	1																		
Mo	-0.68	0.37	0.75	0.82	0.82	0.79	0.40	0.52	0.74	-0.42	0.70	0.12	0.73	0.19	0.49	0.45	0.25	1																	
W	0.21	-0.23	-0.23	-0.29	-0.35	-0.06	-0.10	0.08	-0.20	-0.30	-0.06	0.08	0.12	-0.16	-0.27	0.21	-0.05	0.05	1																
Cr	-0.82	0.54	0.90	0.97	0.96	0.83	0.41	0.42	0.87	-0.11	0.73	0.05	0.69	0.25	0.59	0.51	0.29	0.74	-0.37	1															
V	-0.75	0.43	0.84	0.92	0.94	0.81	0.27	0.44	0.77	-0.26	0.94	0.02	0.77	0.30	0.44	0.71	0.21	0.82	-0.10	0.87	1														
Ba	-0.52	0.18	0.63	0.78	0.79	0.68	0.19	0.36	0.64	-0.41	0.71	-0.07	0.86	0.00	0.11	0.51	-0.04	0.68	-0.06	0.77	0.83	1													
Sr	0.31	-0.38	-0.17	-0.03	0.04	-0.22	-0.52	-0.38	-0.24	-0.45	0.20	0.14	0.52	-0.07	-0.51	0.01	-0.40	0.04	-0.05	0.02	0.12	0.52	1												
Li	-0.30	0.00	0.23	0.41	0.36	0.54	0.83	0.87	0.52	0.00	0.01	-0.31	-0.18	0.00	0.22	-0.10	-0.20	0.33	-0.20	0.37	0.20	0.18	-0.40	1											
Rb	0.94	0.70	0.98	0.99	0.97	0.94	0.56	0.54	0.96	-0.01	0.72	-0.09	0.63	0.20	0.73	0.51	0.48	0.82	-0.27	0.95	0.88	0.70	-0.13	0.39	1										
Cs	-0.88	0.62	0.95	0.99	0.98	0.87	0.47	0.48	0.91	-0.07	0.74	0.01	0.66	0.26	0.68	0.50	0.39	0.80	-0.37	0.98	0.89	0.73	-0.05	0.37	0.98	1									
U	0.56	-0.20	-0.62	-0.76	-0.77	-0.74	-0.57	-0.68	-0.71	0.24	-0.50	0.28	-0.35	-0.02	-0.28	-0.43	0.08	-0.58	-0.35	-0.73	-0.69	-0.65	0.05	-0.68	-0.72	-0.73	1								
Zr	-0.79	0.64	0.80	0.82	0.83	0.71	0.50	0.41	0.78	0.37	0.62	-0.26	0.30	0.38	0.62	0.33	0.39	0.43	-0.63	0.82	0.69	0.52	-0.09	0.37	0.81	0.83	-0.64	1							
Y	-0.81	0.61	0.83	0.85	0.86	0.71	0.35	0.32	0.76	0.11	0.80	0.18	0.51	0.66	0.76	0.46	0.45	0.69	-0.34	0.85	0.80	0.52	-0.11	0.24	0.86	0.88	-0.49	0.83	1						
La	-0.78	0.53	0.84	0.88	0.89	0.74	0.25	0.32	0.74	-0.06	0.93	0.17	0.69	0.59	0.63	0.62	0.37	0.75	-0.16	0.85	0.92	0.69	0.06	0.14	0.86	0.87	-0.51	0.76	0.95	1					
Ce	-0.77	0.65	0.75	0.74	0.74	0.65	0.31	0.29	0.68	0.31	0.80	0.00	0.44	0.52	0.68	0.44	0.52	0.53	-0.19	0.69	0.74	0.49	-0.04	0.08	0.74	0.73	-0.30	0.80	0.91	0.91	1				
Nd	-0.67	0.43	0.73	0.78	0.80	0.64	0.12	0.23	0.62	-0.10	0.94	0.23	0.70	0.65	0.53	0.63	0.30	0.70	-0.06	0.76	0.87	0.68	0.16	0.03	0.76	0.77	-0.40	0.67	0.90	0.98	0.98	0.90	1		
Sm	-0.60	0.39	0.65	0.69	0.72	0.55	0.05	0.16	0.53	-0.04	0.92	0.26	0.63	0.73	0.50	0.60	0.29	0.61	-0.04	0.68	0.81	0.60	0.17	-0.04	0.67	0.69	-0.30	0.63	0.88	0.95	0.91	0.91	1		
Nb	-0.65	0.41	0.73	0.84	0.85	0.65	0.37	0.33	0.72	-0.04	0.56	-0.01	0.50	0.12	0.39	0.48	0.13	0.53	-0.58	0.88	0.71	0.66	0.08	0.39	0.79	0.85	-0.75	0.80	0.67	0.64	0.49	0.53	0.45		

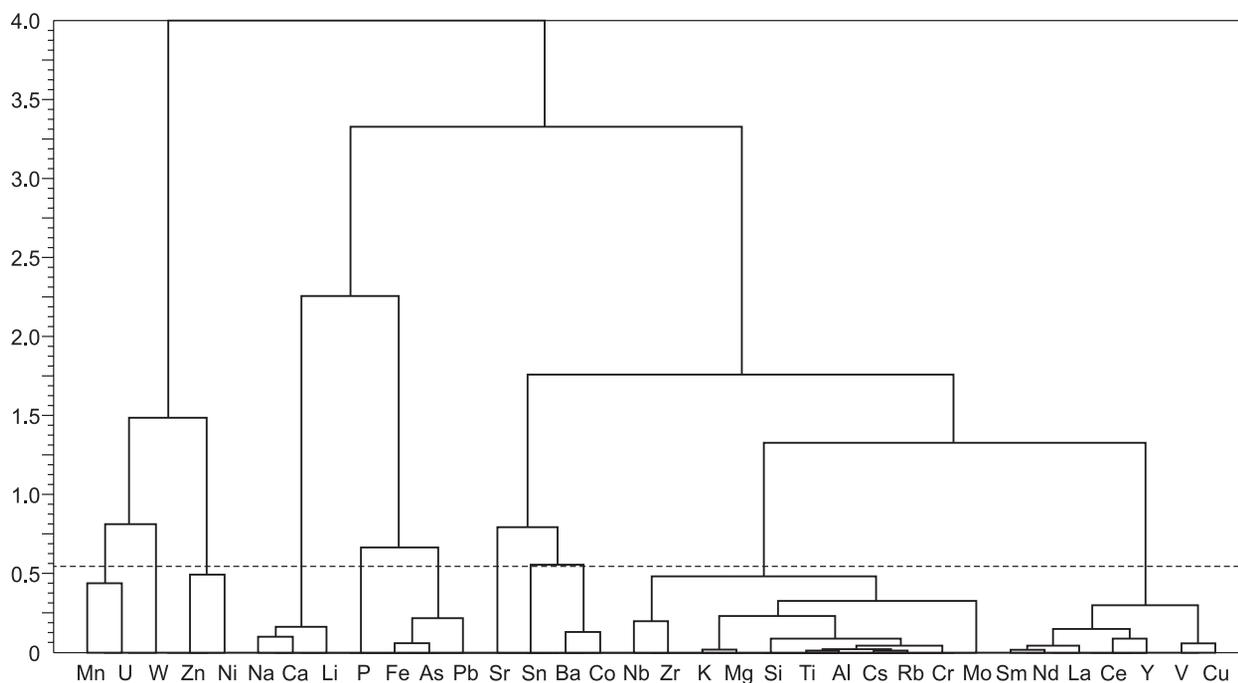


Рис. 6. Дендрограмма связей химических элементов в образцах ЖМО безымянной возвышенности.

Группа бария (Ba, Co, Sn) связана с баритовой, завершающей, стадией рудообразования на этой возвышенности. К ней примыкает стронций, имеющий значимый коэффициент корреляции с барием (0.52). Медно-редкоземельная группа объединяет две подгруппы: РЗЭ и Cu-V.

Учитывая данные корреляционного анализа, можно говорить о том, что поступление рудного вещества происходило из разных гидротермальных источников или химический состав гидротермальных растворов менялся во времени. В противном случае связь между элементами была бы более тесная, и мы имели бы другие, более крупные геохимические группы.

Выделенные в результате корреляционного анализа геохимические группы хорошо согласуются с визуальными наблюдениями. Учитывая, что основная часть образцов ЖМО имеет угловатые очертания и часто свежие сколы, можно предположить, что они были оторваны от более мощной корки, покрывающей склон возвышенности. Эти образцы представляют собой плотные однослойные марганцевые образования (Mn = 57—63 %), сложенные пиролюзитом, пиролюзитом и бернесситом или тодорокитом и бернесситом с примесью вернадита. Вероятно, формирование их связано с быстрым осаждением гидроксидов марганца в районе смешения гидротермальных растворов с морской водой.

Образование двуслойных корок произошло, вероятно, в результате изменения состава гидротермальных растворов. По мнению М.П. Давыдова с соавторами [2007], почковидные формы формируются при кристаллизации манганатов из менее плотных, разубоженных морской водой растворов.

ЖМО, представляющие собой переслаивание тонких черных и рыжих слоев (обр. 12, см. табл. 3, 4, рис. 3, в—е), образовались, вероятнее всего, в результате пульсирующего поступления гидротермальных растворов и дальнейшего их растекания в осадке или на его поверхности. Это подтверждается обнаружением в матрице включений очень мелких зерен терригенно-вулканогенного материала: полевых шпатов, титаномагнетита, магнетита, моноцита, циркона и биогенных остатков (см. рис. 3, з). Эти растворы менялись во времени не только по составу, но, очевидно, и по температуре, так как кремнистые отложения более высокотемпературные, чем марганцевые. Вероятно, поэтому этот образец обогащен большинством микроэлементов по сравнению с другими (см. табл. 4), а при микророндовом анализе в железокремнистой матрице было обнаружено очень мелкое (0.2 мкм), зерно золота. Среди общего количества поднятых образцов слоистые ЖМО обнаружены в единичных количествах, можно предположить, что они приурочены к периферийным частям марганцевой залежи.

Бернессит и тодорокит относятся к широко распространенным минералам в гидротермальных марганцевых отложениях на морском дне, но пиролюзит в этих образованиях встречается лишь в виде примеси, фиксируемой только при помощи рентгеноструктурного анализа. Обычно крупные скопления

пирролюзита образуются на суше в зоне окисления осадочных месторождений марганца. Поэтому остается загадкой формирование массивных отложений этого минерала на глубине более 3 км.

Японское море отличается от других морей аномально высоким содержанием растворенного кислорода в воде. Среднегодовое вертикальное распределение содержания растворенного кислорода (мл/л) в Центральной котловине, в районе нахождения безымянной возвышенности, меняется от 6.3 на глубине 300 м до 5.0 на глубине 1500 м (кислородный минимум) и до 5.3 на глубине 2800 м [Гидрометеорология..., 2004]. Величина кислородного минимума в водах Мирового океана, в том числе в районе Магеллановых гор, составляет 1.0—1.2 мл/л и находится на глубине 1000—1200 м [National...]. Поэтому, несмотря на глубину более 3000 м, из-за особенности гидрохимии вод Центральной котловины Японского моря нельзя исключать вероятность частичного замещения пирролюзитом бернессита и тодорокита, хотя ранее в этом районе мономинеральных массивных отложений пирролюзита обнаружено не было.

ВЫВОДЫ

Проведенные исследования показали, что образцы ЖМО, поднятые с глубины 3500-3200 м при драгировании безымянной возвышенности в Центральной котловине Японского моря, представляют собой обедненные микроэлементами марганцевые корки и образованы пирролюзитом, пирролюзитом и бернесситом или тодорокитом и бернесситом. Образцы пирролюзита отличаются от других образцов по твердости, удельному весу и наличию на поверхности сажистого налета, при снятии которого они из черных превращаются в стально-серые.

Образование марганцевых корок на этой возвышенности произошло в позднеплейстоцен-голоценовое время в результате сильного элементного фракционирования рудообразующего раствора, что характерно для гидротермальных отложений. Вероятно, формирование их связано с быстрым осаждением гидроксидов марганца в районе смешения гидротермальных растворов с морской водой. Значения геохимических модулей, титанового и алюминиевого, тоже указывают на значительное содержание в рудных отложениях эксгалитивной компоненты. Минеральная ассоциация с тодорокитом и бернесситом также типична для гидротермальных корок. Особенности микростроения изученных образцов и результаты кластерного анализа концентрации химических элементов позволяют говорить о том, что состав рудообразующих растворов менялся во времени и в пространстве.

Следовательно, образование массивного пирролюзита на поверхности безымянной возвышенности в Центральной котловине Японского моря связано с гидротермально-осадочным процессом. В то же время из-за особенности гидрохимии вод этого района нельзя исключать вероятность частичного замещения пирролюзитом бернессита и тодорокита.

ЛИТЕРАТУРА

Аникеева Л.И., Казакова В.Е., Гавриленко Г.М., Рашидов В.А. Железомарганцевые корковые образования Западно-Тихоокеанской переходной зоны // Вестн. КРАУНЦ. Сер. науки о Земле, 2008, № 1, вып. 11, с. 10—30, http://www.kscnet.ru/kraesc/2008/2008_11/2008_11.html.

Астахова Н.В. Формы нахождения и особенности распределения благородных и цветных металлов в железомарганцевых корках Японского моря // Океанология, 2013, т. 53, № 6, с. 769—785.

Астахова Н.В., Леликов Е.П. Особенности железомарганцевого рудобразования на подводном хребте Витязя (Тихоокеанский склон Курильской островной дуги) // Геология и геофизика, 2013, т. 54 (5), с. 676—686.

Астахова Н.В., Колесник О.Н., Съедин В.Т. Цветные, благородные и редкоземельные металлы в железомарганцевых корках и базальтах возвышенности Беляевского (Японское море) // Вестн. КРАУНЦ. Сер. науки о Земле, 2010, № 2, вып. 16, с. 152—166, http://www.kscnet.ru/kraesc/2010/2010_16/2010_16.html.

Астахова Н.В., Съедин В.Т., Можеровский А.В., Лопатникова Е.А. Первая находка массивного пирролюзита в глубоководной котловине Японского моря // ДАН, 2015, т. 462, № 1, с. 68—72.

Базилевская Е.С. Исследование железомарганцевых руд океана. М., Наука, 2007, 189 с.

Батурин Г.Н. Руды океана. М., Наука, 1993, 304 с.

Бетехтин А.Г. Минералогия. М., Гостгеоиздат, 1950, 956 с.

Гайоты Западной Пацифики и их рудоносность / Под ред. И.Н. Говорова, Г.Н. Батурина. М., Наука, 1995, 368 с.

Гавриленко Г.М. Подводная вулканическая и гидротермальная деятельность как источник металлов в железомарганцевых образованиях островных дуг. Владивосток, Дальнаука, 1997, 165 с.

Гидрометеорология и гидрохимия морей. Т. VIII. Японское море. СПб., Гидрометеиздат, 2004, 268 с.

Горная энциклопедия // <http://www.mining-enc.ru/p/pirolyuzit>.

Давыдов М.П., Александров П.А., Перова Е.Н., Семкова Т.А. Железомарганцевые отложения гидротермального поля «Ашадзе-1» (Срединно-Атлантический хребет, 12°58' с.ш.) // ДАН, 2007, т. 415, № 6, с. 793—799.

Емельянова Т.А., Леликов Е.П. Миоцен-плейстоценовый вулканизм глубоководных котловин Японского и Охотского морей // Тихоокеанская геология, 2010, т. 29, № 2, с. 57—68.

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.

Карнаух В.Н., Карп Б.Я., Цой И.Б. Структура фундамента и сейсмостратиграфия осадочного чехла северной части Японской котловины в районе возвышенности Тарасова (Японское море) // Океанология, 2007, т. 47, № 5, с. 691—704.

Лисицын А.П., Богданов Ю.А., Гурвич Е.Г. Гидротермальные образования рифтовых зон океана. М., Наука, 1990, 255 с.

Мельников М.Е. Месторождения кобальтоносных марганцевых корок. Геленджик, Южморгеология, 2005, 232 с.

Страхов Н.М. Проблемы геохимии современного океанского литогенеза. М., Наука, 1976, 300 с.

Сьедин В.Т., Лобанов В.Б., Коптев А.А., Ващенко Н.Г., Калинин В.В., Лопатников Е.А., Цой И.Б., Худик В.Д. Результаты геологических исследований в 58-м рейсе НИС «Академик М.А. Лаврентьев» (Центральная котловина, Японское море) // Тихоокеанская геология, 2014, т. 33, № 3, с. 99—104.

Bonatti E., Honnorez J., Joensuu O., Rydell H. Classification and genesis of submarine iron manganese deposits // Ferromanganese deposits on the ocean floor / Ed. D.R. Horn. Washington, D.C., National Science Foundation, 1972, p. 149—166.

Bostrom K. The origin and fate of ferromanganoan active ridge sediments // Stockholm Contrib. Geol., 1973, v. 27, № 2, p. 148—243.

Chan L.-H., Hein J.R. Lithium contents and isotopic compositions of ferromanganese deposits from the global ocean // Deep Sea Res., 2007, Part II, № 54, p. 1147—1162, doi:10.1016/j.dsr2.2007.04.003.

National oceanographic data center (NODC) // <http://www.nodc.noaa.gov/cgi-bin/OC5/WOA09F/woa09f.pl?parameter=o>.

Sun S.S., McDonough W.F. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes // Magmatism in the ocean basins / Eds. A.D. Saunders, M.J. Norry. Geol. Soc. Spec. Publ., 1989, № 42, p. 313—345.

Usui A., Someya M. Distribution and composition of marine hydrogenetic and hydrothermal manganese deposits in the northwest Pacific // Manganese mineralization geochemistry and mineralogy of terrestrial and marine deposits / Eds. K. Nicholson, J.R. Hein, B. Buhn, S. Dasgupta. Geol. Soc. London, Spec. Publ., 1997, № 119, p. 177—198.

*Рекомендована к печати 29 января 2016 г.
А.Э. Изохом*

*Поступила в редакцию 26 марта 2015 г.,
после доработки — 23 декабря 2015 г.*