

## РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И ИТТРИЯ В ГИДРОТЕРМАЛЬНО-ОСАДОЧНЫХ ЖЕЛЕЗОМАРГАНЦЕВЫХ КОРКАХ ЯПОНСКОГО МОРЯ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ФАЗОВОГО АНАЛИЗА

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

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

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

Впервые определены концентрации редкоземельных элементов и иттрия (REY) в четырех основных минеральных фазах гидротермально-осадочных железомарганцевых корок Японского моря. Показано, что редкоземельные элементы и иттрий сорбируются, в первую очередь, оксигидроксидами железа. Концентрация REY в остаточной алюмосиликатной фазе является вторым по значимости фактором, определяющим их состав. Марганцевая фаза, основная составляющая (до 85 % общего объема) гидротермально-осадочных железомарганцевых корок, занимает подчиненное место в накоплении REY. Реальный график распределения REY в гидротермально-осадочных железомарганцевых корках задуговых бассейнов отражается в сумме REY железистой (водородной) и алюмосиликатной фаз, которая представлена суммой REY продуктов разрушения коренных пород, а также эндогенной (пирокластическая) и экзогенной (пыль пустынь) составляющих.

*Редкоземельные элементы, иттрий, железомарганцевые корки, фазовый анализ, подводные возвышенности, Японское море.*

## DISTRIBUTION OF RARE-EARTH ELEMENTS AND YTTRIUM IN HYDROTHERMAL SEDIMENTARY FERROMANGANESE CRUSTS OF THE SEA OF JAPAN (from phase analysis results)

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

We have first determined the contents of rare-earth elements and yttrium (REY) in four major mineral fractions of hydrothermal sedimentary ferromanganese crusts of the Sea of Japan. It is shown that REY are sorbed mostly by Fe oxyhydroxides (FeOOH). The REY content in the residual aluminosilicate fraction is the second most important factor determining the crust composition. The manganese fractions, composing more than 80 vol. % of the crusts, plays a subordinate role in REY accumulation. The REY pattern of hydrothermal sedimentary crusts in back-arc basins depicts the sum of the REY contents of the FeOOH fraction (hydrogenous) and residual fractions containing the total REY of the products of bedrock disintegration and endogenous (pyroclastic material) and exogenous (desert dust) components.

*Rare-earth elements, yttrium, ferromanganese crusts, phase analysis, seamounts, Sea of Japan*

### ВВЕДЕНИЕ

Редкоземельные элементы и иттрий (REY), который рассматривается как геохимический двойник гольмия (согласно близости величин их ионных радиусов ( $\text{Ho}^{3+}$  — 0.901Å;  $\text{Y}^{3+}$  — 0.900Å) и электроотрицательности ( $\text{Ho}^{3+}$  — 1.10;  $\text{Y}^{3+}$  — 1.11) [Bau, Dulski, 1995]), являются уникальной группой и заслуживают отдельного рассмотрения. Это связано, в первую очередь, со свойством REY чутко реагировать на изменение физико-химических условий формирования горных пород, что важно для определения генезиса геологических «объектов». Чтобы уловить нюансы в изменении состава REY в природных процессах, необходимо исключить влияние разной распространенности редких земель. Это достигается нормализацией изучаемых составов REY к составу REY в хондритах или в сланце [Дубинин, 2006].

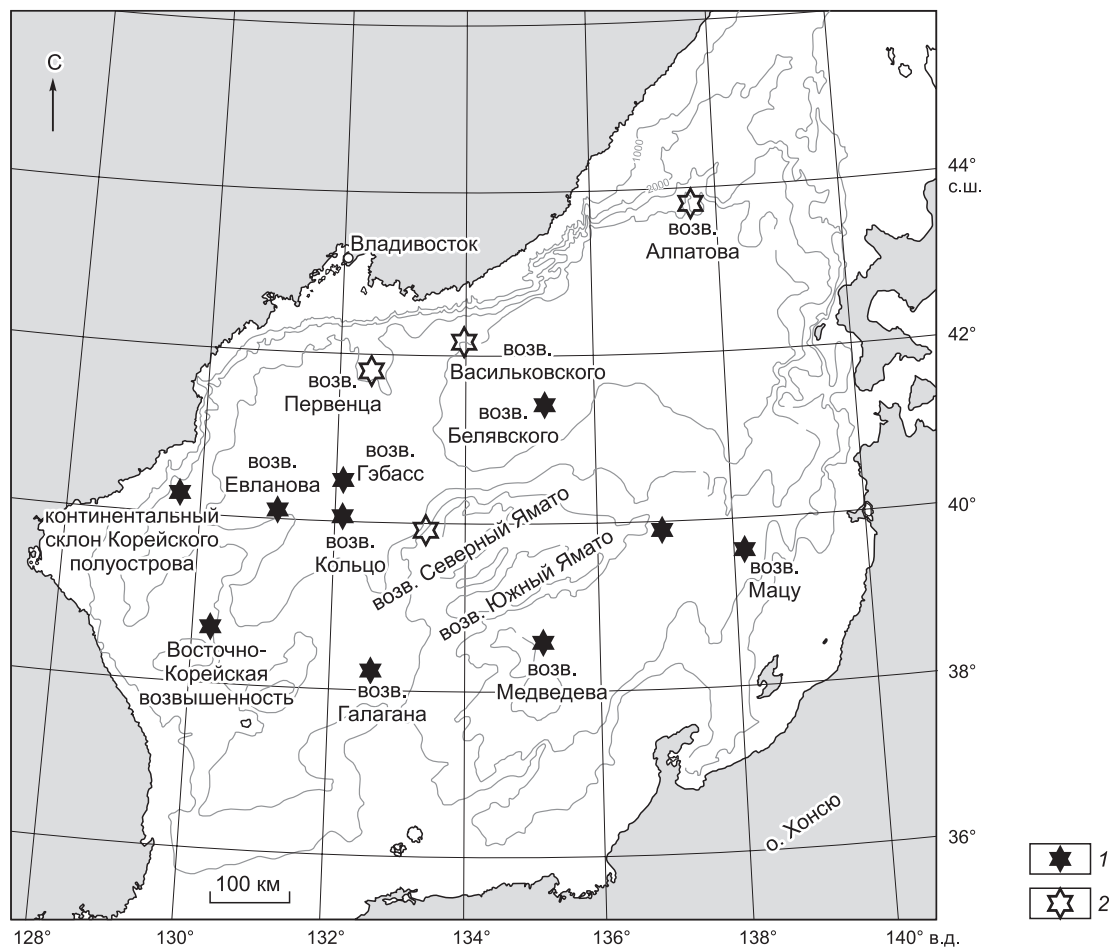
В процессе роста (этот период охватывает десятки млн лет) рудные фазы Fe-Mn корок сорбируют из морской воды значительное количество химических элементов. Кроме того, происходит процесс замещения, а также соосаждения металлов с главными оксидами. Для выявления корреляционных связей металлов с минеральными фазами корок используются статистические методы. Однако для элементов, которые обогащены более чем в одной фазе, такие связи статистически выявить проблематично.

Все морские Fe-Mn образования состоят из четырех минеральных фаз: I — легкорастворимая биогенная (loosely bound); II — марганцевая (Mn oxide); III — железистая (Fe oxyhydroxide); IV — остаточная алюмосиликатная (residual) [Koschinsky, Halbach, 1995]. Основными концентраторами REY, которые находятся в сорбированном состоянии и не имеют собственных минералов [Дубинин, 2006; Батурин, Юшина, 2007], в океанских Fe-Mn корках являются взаимопрорастающие оксигидроксиды Fe и Mn, а биогенная и алюмосиликатные фазы играют подчиненную роль в накоплении REY [Железо-марганцевые..., 1986; Bau, Koschinsky, 2009; Jiang et al., 2011; Prakash et al., 2012; Mohwinkel et al., 2014].

В Японском море Fe-Mn корки по минеральному и валовому химическому составу отнесены к гидротермально-осадочным образованиям, причем разделения на аутигенную и аллотигенную составляющие проведено не было [Гершанович, 1951; Пушин и др., 1975; Грамм-Осипов, Репечка, 1975; Штеренберг и др., 1986; Скорнякова и др., 1987; Астахова, Введенская, 2003; Михайлик, 2009; Батурин, 2012; Михайлик и др., 2014, 2015]. Однако распределение в них REY свидетельствует о наличии положительной цериевой и отрицательной иттриевой аномалий, которые присущи гидrogenным Fe-Mn коркам [Михайлик и др., 2014]. Данная работа посвящена изучению распределения REY в разных минеральных фазах Fe-Mn корок Японского моря.

### ИСХОДНЫЕ ДАННЫЕ

Материалом для исследования послужили 42 образца Fe-Mn корок, драгированных с подводных структур Японского моря (рис. 1; табл. 1) в 25, 29, 36-м рейсах НИС «Первенец», 16-м и 22-м рейсах НИС «Профессор Богоров» [Каталог..., 1993] и переданных нам для изучения Е.П. Леликовым и В.Т. Съединым (ТОИ ДВО РАН). Результаты содержаний титульных элементов минеральных фаз (Ca, Mn, Fe, а также Al и Si) и REY явились представительной выборкой для выявления корреляционных связей методом математической статистики. В настоящее время наиболее полно Fe-Mn минерализация в Японском море изучена на подводной возвышенности Беляевского [Михайлик и др., 2014]. Поэтому



**Рис. 1. Распространение гидротермальных Fe-Mn корок на дне Японского моря.**

1 — концентрации REY определены, 2 — данные по REY отсутствуют.

Таблица 1. Валовое содержание Са, Mn, Fe, Si, Al (%) и REY (г/т) в Fe-Mn корках Японского моря

Образец	Ca	Mn	Fe	Si	Al	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
<b>Возв. Белиевского</b>																					
2069/2-1	1.52	50.8	2.50	1.08	0.81	18.1	8.3	27.8	1.97	8.3	1.81	0.45	2.35	0.42	2.66	0.59	1.96	0.27	1.79	0.27	
2069/2-2	1.77	43.5	2.63	5.61	1.54	11.2	11.6	19.0	2.14	8.4	1.58	0.33	1.71	0.26	1.71	0.34	0.96	0.12	0.79	0.11	
2069/2-3	1.45	49.4	4.06	2.52	0.76	4.7	4.8	11.5	0.95	3.9	0.72	0.15	0.76	0.11	0.71	0.13	0.41	0.05	0.40	0.06	
2069/2-П7	0.57	49.5	6.34	1.63	0.48	8.8	9.9	48.3	2.57	10.5	2.21	0.58	2.30	0.42	2.44	0.45	1.23	0.19	1.28	0.17	
2069/2-П6-1	1.81	45.2	0.61	2.49	0.75	35.9	22.1	48.3	4.39	19.8	4.09	1.07	5.05	0.81	5.06	1.09	3.38	0.47	3.25	0.47	
2069/2-П6-2	1.26	51.8	0.37	0.94	0.65	21.9	11.2	18.4	1.96	8.5	1.73	0.50	2.25	0.36	2.42	0.54	1.69	0.25	1.77	0.27	
2069/2-15-1	1.51	52.9	4.01	0.68	0.34	14.8	14.1	20.3	2.71	11.7	2.26	0.61	2.88	0.43	2.76	0.54	1.68	0.21	1.48	0.21	
2069/2-15-2	0.85	53.2	1.14	0.79	0.36	11.8	11.9	29.9	2.95	13.1	2.93	0.71	3.11	0.51	3.01	0.60	1.66	0.23	1.57	0.21	
2069-2-1	1.43	52.1	0.51	1.52	0.62	6.4	4.0	10.5	0.91	3.8	0.73	0.20	0.91	0.14	0.94	0.19	0.64	0.09	0.63	0.10	
2069-2-2	2.13	42.5	2.40	4.78	1.26	11.1	8.5	18.6	1.75	7.0	1.37	0.33	1.51	0.24	1.43	0.30	0.96	0.12	0.87	0.13	
<b>Возв. Медведева</b>																					
1945	0.57	56.3	0.08	0.65	0.29	9.2	4.7	7.9	1.03	4.4	0.85	0.23	0.97	0.15	0.97	0.22	0.71	0.11	0.82	0.12	
1945-A	1.12	54.3	0.46	0.65	0.36	17.7	12.9	17.0	2.30	9.5	1.73	0.42	2.09	0.36	2.36	0.52	1.75	0.26	1.83	0.29	
1945-Б-1	0.78	47.2	9.05	1.43	0.42	22.2	10.2	16.4	1.81	7.9	1.49	0.40	2.13	0.37	2.73	0.68	2.34	0.33	2.46	0.39	
1945-Б-2	0.72	48.0	4.66	2.49	0.59	25.6	10.6	17.6	2.01	8.6	1.91	0.47	2.65	0.44	3.25	0.86	2.91	0.44	3.04	0.51	
1945-Б-3	1.21	43.5	4.32	4.68	1.19	20.8	11.2	32.3	2.52	10.5	2.23	0.52	2.61	0.46	3.22	0.77	2.60	0.40	2.97	0.45	
1945-1	0.54	47.9	2.58	4.40	1.00	19.9	10.1	23.6	2.34	9.6	1.98	0.47	2.26	0.38	2.66	0.60	2.11	0.33	2.30	0.39	
1945-2	1.54	47.7	4.25	1.03	0.49	12.7	11.8	38.0	2.35	9.4	1.91	0.50	2.24	0.43	2.66	0.59	1.95	0.30	2.15	0.34	
1945-3-1	1.19	48.3	4.88	1.57	0.73	5.8	3.2	10.3	0.76	3.3	0.60	0.16	0.69	0.11	0.70	0.17	0.55	0.08	0.60	0.09	
1945-3-2	0.60	55.8	0.01	0.86	0.43	11.2	6.7	18.5	1.44	6.1	1.24	0.34	1.45	0.23	1.57	0.38	1.25	0.18	1.44	0.23	
1945/4	1.35	37.9	1.43	7.76	2.53	8.3	7.1	17.0	1.44	5.7	1.00	0.30	1.19	0.19	1.24	0.28	0.92	0.13	1.04	0.16	
1945-6	0.59	55.0	0.36	0.71	0.28	9.4	4.9	7.1	0.95	4.2	0.83	0.20	1.05	0.17	1.17	0.27	0.92	0.14	1.03	0.17	
1945-7-1	1.70	39.8	2.06	6.53	1.55	30.9	33.5	135	7.68	31.2	6.52	1.50	7.08	1.14	6.61	1.29	3.80	0.53	3.48	0.51	
1945-7-2	1.14	46.7	1.37	3.87	1.13	25.4	28.7	114	6.83	28.0	5.88	1.40	6.00	1.02	5.84	1.13	3.33	0.48	3.11	0.44	
1945-8	1.63	44.7	1.02	3.76	1.19	20.9	14.5	35.5	3.21	13.7	2.86	0.76	3.49	0.59	3.95	0.86	2.80	0.40	2.94	0.44	
1344/16	0.69	41.9	5.53	5.74	0.43	21.8	13.0	6.4	1.86	8.1	1.46	0.43	2.20	0.34	2.39	0.61	1.90	0.27	1.72	0.27	
1344	0.79	52.7	5.17	0.96	0.09	10.3	3.1	1.0	0.59	3.0	0.56	0.14	0.88	0.13	0.97	0.26	0.90	0.13	0.92	0.16	
1344-1	0.27	8.3	23.4	19.6	0.30	2.8	1.2	0.4	0.22	1.0	0.25	0.06	0.34	0.04	0.38	0.08	0.31	0.03	0.36	0.06	

**Восточно-Корейская возвышенность**

2408/4-2	1.64	5.7	13.5	23	3.25	17.4	26.9	71.8	6.65	27.0	5.48	1.25	5.44	0.87	4.82	0.87	2.45	0.30	2.13	0.27
2528/4	1.04	3.2	26.7	18.8	1.88	21.0	22.1	46.9	5.10	20.6	4.31	0.89	4.77	0.74	4.39	0.90	2.51	0.33	2.16	0.31

**Континентальный склон Корейского полуострова**

**Возв. Гэбасс**

7735-2a	0.86	51.2	0.16	0.45	0.36	34.7	53.7	1.8	15	64.5	13.9	3.34	15.8	2.46	14.15	2.46	6.76	0.91	6.12	0.86
7735-26-1	0.89	53.5	5.54	0.25	0.27	32.3	49.3	7.9	10.6	44.8	9	1.92	11.2	1.88	12.11	2.34	6.63	0.88	5.95	0.80
7735-26-2	1.29	49.1	2.85	0.92	0.44	20.8	27.4	11.6	4.50	19.2	3.45	0.96	5.40	0.84	5.52	1.21	3.45	0.41	2.65	0.35

**Возв. Кольно**

7749/2-3	1.00	46.9	3.15	3.29	0.67	6.6	3.6	6.5	0.76	3.2	0.68	0.16	0.83	0.13	0.81	0.18	0.65	0.07	0.58	0.09
7766/3	0.79	5.0	8.93	22.7	6.17	21.3	44.5	109	11.3	43.2	8.22	1.72	7.29	1.09	5.76	0.99	2.84	0.33	2.35	0.30
7766/4	1.16	46.7	2.28	3.03	0.89	25.3	18.1	34.4	3.36	14.0	2.67	0.76	3.34	0.49	3.23	0.70	2.23	0.28	2.18	0.32
7766/46	0.79	52.5	0.35	1.19	0.41	35.1	33.5	13.4	4.95	21.4	4.28	1.09	6.06	0.93	6.33	1.38	4.14	0.49	3.34	0.49

**Возв. Евланова**

7753/1	0.72	50.2	1.89	2.06	0.46	29.8	30.7	101	6.80	26.9	5.68	1.34	5.60	0.92	5.42	1.07	3.24	0.41	2.83	0.45
7753/1A	0.75	37.6	4.10	6.07	1.78	34.5	50.3	316	11.6	45.8	9.53	1.93	8.63	1.32	7.19	1.34	3.95	0.50	3.49	0.48
7753/1A-1	0.70	41.2	5.20	5.75	2.18	26.0	17.4	29.6	3.60	14.9	2.97	0.68	3.48	0.53	3.33	0.70	2.15	0.27	1.96	0.30

**Северо-восточная часть Южного Ямато**

7778/5	0.60	42.6	4.35	5.58	0.03	15.9	4.6	Не обн.	0.59	3.0	0.58	0.19	1.18	0.24	1.96	0.55	1.85	0.26	1.87	0.33
--------	------	------	------	------	------	------	-----	---------	------	-----	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------

**Возв. Мацу**

77106/3	0.85	48.0	1.55	3.41	0.92	24.8	28.4	31.5	6.32	27.3	5.59	1.26	6.17	1.04	6.18	1.17	3.31	0.40	2.74	0.43
77107/2	0.72	34.4	6.54	8.23	1.39	39.9	44.0	54.4	7.38	29.7	6.03	1.36	7.70	1.36	9.95	2.30	7.92	1.28	9.57	1.45

Примечание. Не обн. – не обнаружено.

три образца Fe-Mn корок с этой структуры были выбраны для фазового анализа. Пробы 2069/2-2, 2069/2-15-1 отобраны с верхних слоев корок, а пр. 2069/2-П7 взята из Mn-рудной брекчии, которая является «субстратом» слоистых корок. Кроме того, для характеристики пород субстрата привлечены данные по содержанию REY в базальтах станций 2068 и 2070.

### МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Для определения валового содержания анализируемых элементов были использованы методы гравиметрии (Si), ИСП-АЭС (определение Ca, Fe, Mn и Al) и ИСП-МС (REY).

Содержание Si в породах определялось гравиметрическим методом после разложения навески образца сплавлением с безводным карбонатом натрия [Химический анализ..., 1974]. Методика определения концентраций макроэлементов и REY в Fe-Mn корках методами ИСП-АЭС (iCAP 6500 Duo (Thermo Electron Scientific, США)) и ИСП-МС (Agilent 7700x (Agilent Technologies, Япония)) детально изложена в [Зарубина и др., 2014]. Погрешность при определении макроэлементов не превышала 5 % для Mn, остальных не более 2 %. Погрешность определения содержания REY не превышала 10—15 %.

Исследование химических элементов в минеральных фазах Fe-Mn корок проведено методом последовательного селективного выщелачивания (фазовый анализ) [Chester, Hughes, 1967; Железо-марганцевые..., 1986; Koschinsky, Halbach, 1995; Koschinsky, Hein, 2003]. В настоящее время не предложено единой методики по извлечению форм элементов.

Представленная нами схема фазового анализа включает в себя следующие этапы последовательной обработки навески образца.

Фаза I — обработка ацетатным буфером ( $\text{CH}_3\text{COOH}$  1N +  $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  1N, pH = 5) в течение 5 ч при комнатной температуре в соотношении навеска — реагент 1:50. При этом происходит извлечение карбоната кальция, связанных с ним элементов и высвобождение сорбированных ионов. Навеска образца 1 г. Полученный после обработки раствор отфильтровывали. Фильтрат минерализовали в микроволновой печи с использованием концентрированной  $\text{HNO}_3$  и анализировали методами ИСП-АЭС и ИСП-МС. Остаток промывали деионизированной водой (тип I), высушивали и подвергали дальнейшей обработке.

Фаза II — извлечение Mn и связанных с ним элементов выполнено обработкой 0.1 M раствором гидроксилamina (pH=2) в течение 24 ч при комнатной температуре в соотношении навеска остатка — реагент 1:100. Полученные растворы отфильтровывали, гидроксилamin в фильтрате разлагали концентрированной  $\text{HNO}_3$  при нагревании, упаривали, осадок растворяли в 5 %-й  $\text{HNO}_3$ . Растворы анализировали методами ИСП-АЭС и ИСП-МС. С целью оптимизации условий полного извлечения Mn была увеличена концентрация гидроксилamina до 0.5 M, как предложено в работе [Железо-марганцевые..., 1986]. Чтобы определить оптимальное время выщелачивания, были выбраны два временных интервала: 3 мин и 24 ч. Установлено, что в обоих случаях степень выщелачивания Mn была одинакова, но во втором — отмечено значительное увеличение растворения железосодержащей фазы. Была выбрана схема извлечения Mn с использованием раствора гидроксилamina с концентрацией 0.5 M и установленным временем выщелачивания 3 мин. После фазы I соотношение навеска остатка образца—реагент стало 1:100. Полученный раствор отфильтровывали, гидроксилamin разлагали концентрированной  $\text{HNO}_3$  при нагревании, упаривали, полученный осадок растворяли в 5 %-й  $\text{HNO}_3$ . Растворы анализировали методами ИСП-АЭС и ИСП-МС. Остаток после фазы II промывали, высушивали, оставляли для дальнейшего выщелачивания.

Фаза III — навеску остатка после фазы II обрабатывали смесью 0.2 M щавелевой кислоты и оксалата аммония (pH=3.5) в соотношении навеска—раствор 1: 175 в течение 12 ч при комнатной температуре. Фильтрат выпаривали до влажных солей, обрабатывали концентрированной  $\text{HNO}_3$  для разрушения органической матрицы. После выпаривания остаток растворяли в 5 %-й  $\text{HNO}_3$ . Полученные растворы анализировали методами ИСП-АЭС и ИСП-МС. Настоящая вытяжка позволяет выделить гидроксиды Fe.

Фаза IV — твердый остаток от предыдущей обработки, представляющий собой алюмосиликатную фазу, вместе с фильтром озолялся при  $T = 600$  °C в муфельной печи. Далее остаток растворялся в тефлоновом бюксе в смеси кислот HF,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HClO}_4$  при нагревании. Растворы анализировали методами ИСП-АЭС и ИСП-МС.

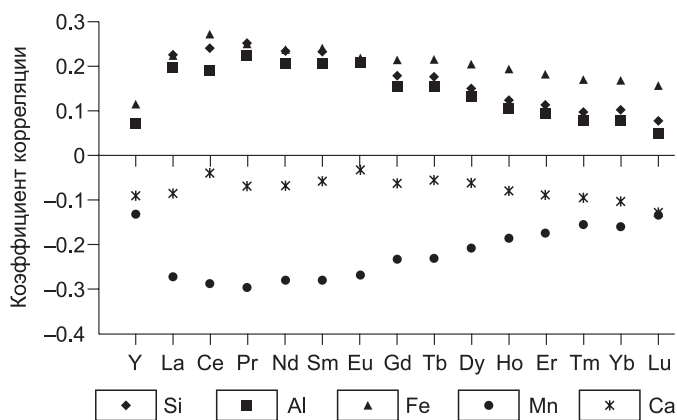
Предложенная схема фазового анализа с использованием методов плазменной спектromетрии позволила выполнить определения как основных компонентов исследуемых образцов, так и следовых на уровне тысячных долей грамм на тонну.

Вся аналитическая часть работы выполнена в Центре коллективного пользования (ПЦЛЭИА) ДВГИ ДВО РАН.

### РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В Японском море Fe-Mn корки приурочены к привершинным участкам подводных вулканических сооружений. Проведенное нами исследование всех образцов Fe-Mn корок показало, что они характери-

**Рис. 2. Значения коэффициентов корреляции титульных элементов (Ca, Mn, Fe, Si, Al) к REY в Fe-Mn корках подводной возвышенности Беляевского.**



зуются крупнослоистыми и натечными текстурами, а также наличием хорошо окристаллизованных Mn минералов — бернесситом, тодорокитом и пиролюзитом. Результаты валового химического анализа Ca, Mn, Fe, Si и Al, а также REY приведены в табл. 1. Корки выделяются селективным накоплением Mn относительно Fe ( $Mn/Fe > 10$ ) и низкой концентрацией суммы REY (около 100 г/т). Эти факты указывают на гидротермальную природу анализируемых корок.

Известно [Дубинин, Успенская, 2006], что, по данным корреляционного анализа, REY относятся к группе Fe. Применение нами метода математической статистики для выявления межэлементных связей не позволило установить значимые корреляционные зависимости REY как к железу, так и Ca, Mn, Si и Al (рис. 2) в Fe-Mn корках Японского моря. Эти факты явились основанием для изучения геохимии элементов в основных минеральных фазах Fe-Mn корок методом фазового анализа. Результаты опреде-

**Таблица 2. Содержание Ca, Mn, Fe, Si, Al (%) и REY (г/т) в четырех минеральных фазах гидротермально-осадочных Fe-Mn корок подводной возвышенности Беляевского**

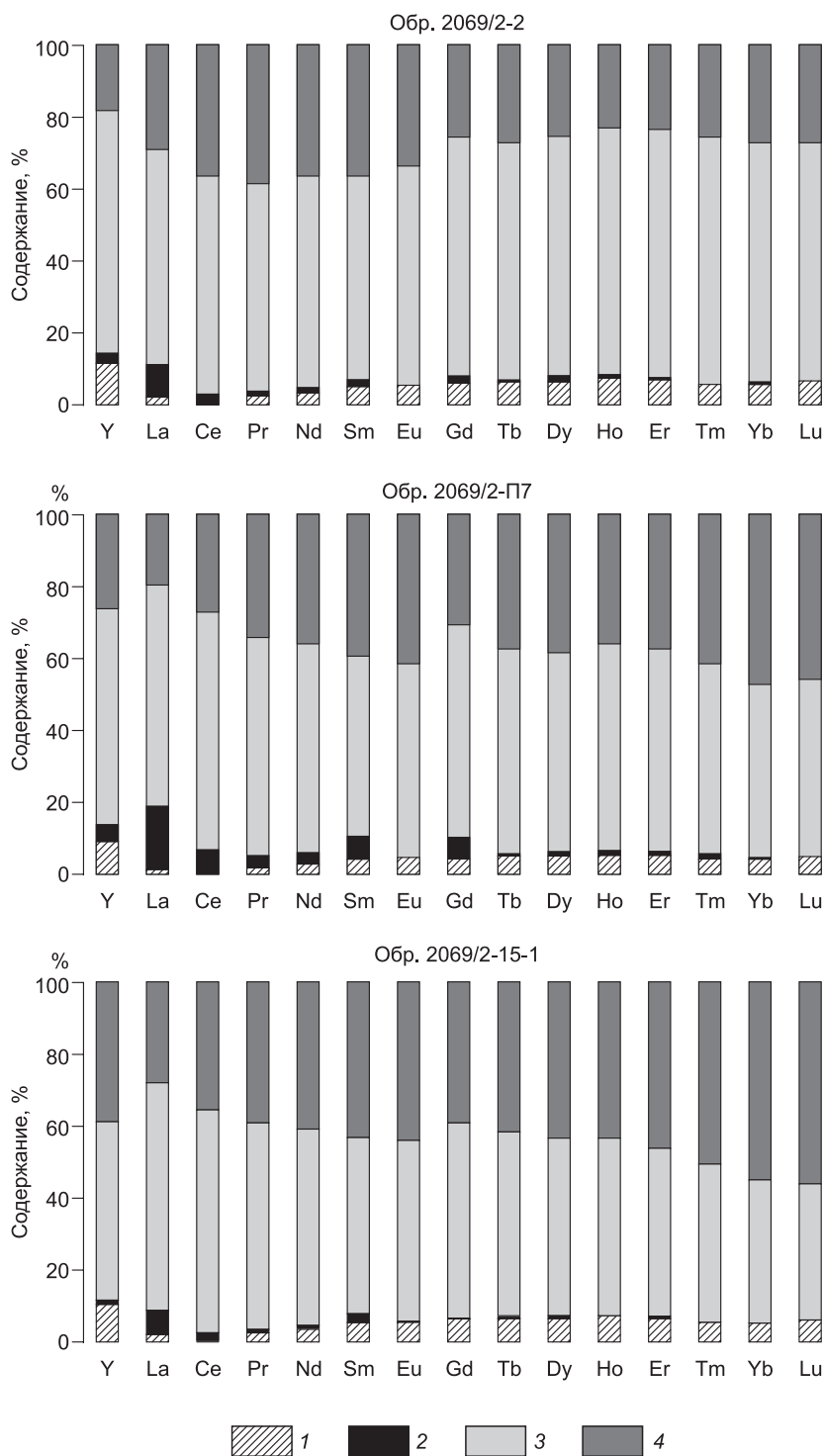
Компонент	Обр. 2069/2-2						Обр. 2069/2-П7						Обр. 2069/2-15-1					
	Фаза I	Фаза II	Фаза III	Фаза IV	Σ	Вал	Фаза I	Фаза II	Фаза III	Фаза IV	Σ	Вал	Фаза I	Фаза II	Фаза III	Фаза IV	Σ	Вал
Ca	1.07	0.52	0.02	0.06	1.67	1.77	0.41	0.15	0.02	0.01	0.58	0.57	0.92	0.57	0.01	0.01	1.51	1.51
Mn	0.03	44.1	0.17	0.02	44.3	43.5	0.12	49.1	0.09	0.04	49.3	49.5	0.03	52.1	0.14	0.09	52.4	52.9
Fe	0.001	0.04	1.29	0.82	2.16	2.63	0.001	0.19	2.26	1.28	3.74	6.34	0.002	0.14	1.77	0.65	2.56	4.01
Si	0.03	0.01	0.01	5.49	5.54	5.61	0.01	0.004	0.01	1.57	1.59	1.63	0.02	0.003	0.002	0.63	0.65	0.68
Al	0.001	0.03	0.12	1.17	1.33	1.54	0.001	0.03	0.04	0.36	0.43	0.48	0.001	0.03	0.03	0.24	0.31	0.34
Y	0.88	0.23	5.30	1.41	7.82	11.2	0.48	0.24	3.12	1.34	5.19	8.8	1.26	0.13	5.98	4.70	12.1	14.8
La	0.17	0.72	4.87	2.35	8.11	11.6	0.09	1.10	3.78	1.21	6.18	9.9	0.22	0.70	6.58	2.92	10.4	14.1
Ce	0.02	0.36	7.70	4.72	12.8	19.0	0.13	2.05	20.6	8.45	31.2	48.3	0.01	0.29	8.66	4.98	13.9	20.3
Pr	0.03	0.02	0.86	0.58	1.49	2.14	0.03	0.05	0.94	0.53	1.55	2.57	0.05	0.02	1.14	0.78	1.99	2.71
Nd	0.19	0.08	3.51	2.16	5.94	8.4	0.20	0.18	3.60	2.22	6.21	10.5	0.29	0.09	4.62	3.41	8.42	11.7
Sm	0.05	0.02	0.65	0.41	1.14	1.58	0.07	0.09	0.75	0.59	1.50	2.21	0.09	0.04	0.85	0.74	1.72	2.26
Eu	0.01	Н.п.о.	0.15	0.08	0.24	0.33	0.01	Н.п.о.	0.17	0.13	0.31	0.58	0.02	Н.п.о.	0.20	0.17	0.39	0.61
Gd	0.08	0.03	0.85	0.33	1.28	1.71	0.08	0.10	0.98	0.50	1.65	2.30	0.13	»	1.13	0.80	2.06	2.88
Tb	0.01	0.00	0.13	0.05	0.19	0.26	0.01	0.00	0.14	0.09	0.24	0.42	0.02	0.00	0.16	0.13	0.32	0.43
Dy	0.08	0.01	0.77	0.29	1.15	1.71	0.08	0.01	0.78	0.54	1.41	2.44	0.13	0.01	0.99	0.86	1.99	2.76
Ho	0.02	0.002	0.17	0.06	0.24	0.34	0.02	0.00	0.16	0.10	0.28	0.45	0.03	0.00	0.22	0.19	0.44	0.54
Er	0.05	0.004	0.49	0.17	0.71	0.96	0.04	0.01	0.44	0.30	0.79	1.23	0.09	0.01	0.62	0.61	1.32	1.68
Tm	0.01	Н.п.о.	0.07	0.02	0.10	0.12	0.01	0.00	0.06	0.05	0.12	0.19	0.01	Н.п.о.	0.08	0.10	0.19	0.21
Yb	0.03	0.00	0.39	0.16	0.59	0.79	0.03	0.00	0.36	0.35	0.75	1.28	0.06	»	0.48	0.67	1.21	1.48
Lu	0.01	Н.п.о.	0.06	0.02	0.09	0.11	0.01	Н.п.о.	0.05	0.05	0.11	0.17	0.01	»	0.07	0.11	0.19	0.21
ΣREY	1.62	1.48	25.95	12.81	41.87	60.23	1.29	3.85	35.93	16.47	57.54	91.28	2.42	1.28	31.79	21.17	56.67	76.71
Ce/Ce*	0.04	0.43	0.84	0.95	0.83	0.83	0.8	1.50	2.52	2.18	2.28	2.28	0.02	0.35	0.71	0.71	0.67	0.67
Y/Ho	49.34	93.62	31.62	25.24	32.08	32.08	30.47	84.44	19.80	13.47	18.80	18.80	41.26	88.30	27.68	24.70	27.53	27.53
Eu/Eu*	0.88	—	0.91	1.03	0.93	0.93	0.97	—	0.90	1.12	0.93	0.93	0.89	—	0.92	1.03	0.95	0.95
Eu/Sm	0.23	—	0.23	0.20	0.21	0.21	0.22	—	0.22	0.22	0.21	0.21	0.24	—	0.23	0.23	0.23	0.23

Примечание.  $Ce/Ce^* = Ce/Ce_{PAAAS} / (1/2 \cdot La/La_{PAAAS} + 1/2 \cdot Pr/Pr_{PAAAS})$ ;  $Eu/Eu^* = Eu/Eu_{PAAAS} / (1/2 \cdot Sm/Sm_{PAAAS} + 1/2 \cdot Gd/Gd_{PAAAS})$ . Н.п.о. — ниже предела обнаружения.



ления концентраций REY и макроэлементов в четырех минеральных фазах Fe-Mn корок подводной возвышенности Беляевского представлены в табл. 2, а в табл. 3 и на рис. 3 приведено их процентное соотношение между фазами.

Фаза I (легко выщелачиваемые катионы и карбонаты) содержит около 2/3 общего Ca (64.05, 70.01 и 61.18 % для проб 2069/2-2, 2069/2-П7 и 2069/2-15-1 соответственно). Количество Mn, Fe, Si и Al от их



**Рис. 3. Процентное содержание REY в минеральных фазах Fe-Mn корок подводной возвышенности Беляевского.**

1 — фаза I (легковывщелачиваемые катионы и карбонаты); 2 — фаза II (оксиды Mn); 3 — фаза III (оксигидроксиды Fe); 4 — фаза IV (остаточная алюмосиликатная).

Таблица 3. Соотношение (%) Ca, Mn, Fe, Si, Al и REY в четырех минеральных фазах гидротермально-осадочных Fe-Mn корок подводной возвышенности Беляевского

Компонент	Обр. 2069/2-2				Обр. 2069/2-П7				Обр. 2069/2-15-1			
	Фаза I	Фаза II	Фаза III	Фаза IV	Фаза I	Фаза II	Фаза III	Фаза IV	Фаза I	Фаза II	Фаза III	Фаза IV
Ca	<b>64.05</b>	30.93	1.36	3.66	<b>70.01</b>	26.09	2.59	1.31	<b>61.18</b>	37.54	0.67	0.61
Mn	0.06	<b>99.50</b>	0.38	0.06	0.24	<b>99.49</b>	0.18	0.09	0.05	<b>99.50</b>	0.27	0.18
Fe	0.06	2.07	<b>59.79</b>	38.08	0.04	5.03	<b>60.58</b>	34.35	0.07	5.42	<b>69.03</b>	25.48
Si	0.59	0.12	0.27	<b>99.02</b>	0.75	0.23	0.59	<b>98.43</b>	2.73	0.48	0.36	<b>96.43</b>
Al	0.10	2.58	8.79	<b>88.53</b>	0.16	7.72	9.42	<b>82.70</b>	0.28	11.09	9.69	<b>78.94</b>
Y	11.22	2.96	<b>67.73</b>	18.09	9.33	4.66	<b>60.11</b>	25.90	10.41	1.08	<b>49.58</b>	38.93
La	2.09	8.89	<b>60.03</b>	28.99	1.46	17.85	<b>61.07</b>	19.62	2.07	6.70	<b>63.18</b>	28.05
Ce	0.13	2.79	<b>60.22</b>	36.86	0.42	6.57	<b>65.95</b>	27.06	0.07	2.10	<b>62.13</b>	35.70
Pr	2.29	1.35	<b>57.59</b>	38.77	2.23	3.20	<b>60.45</b>	34.12	2.44	1.05	<b>57.34</b>	39.17
Nd	3.14	1.28	<b>59.21</b>	36.37	3.24	2.96	<b>58.03</b>	35.77	3.48	1.04	<b>54.93</b>	40.55
Sm	4.78	2.13	<b>57.05</b>	36.04	4.43	6.27	<b>50.01</b>	39.29	5.24	2.25	<b>49.33</b>	43.18
Eu	5.17	0	<b>61.27</b>	33.56	4.74	0	<b>53.71</b>	41.55	5.49	0	<b>50.42</b>	44.09
Gd	5.89	2.09	<b>66.23</b>	25.79	4.62	5.82	<b>59.12</b>	30.44	6.28	0	<b>54.83</b>	38.89
Tb	6.27	0.47	<b>65.89</b>	27.37	5.25	0.75	<b>56.38</b>	37.62	6.55	0.21	<b>51.43</b>	41.81
Dy	6.63	1.14	<b>66.93</b>	25.30	5.40	0.97	<b>55.12</b>	38.51	6.62	0.40	<b>49.64</b>	43.32
Ho	7.29	1.02	<b>68.70</b>	22.99	5.76	1.04	<b>57.06</b>	36.14	6.95	0.33	<b>49.31</b>	43.41
Er	6.86	0.62	<b>69.15</b>	23.37	5.54	0.91	<b>55.95</b>	37.60	6.51	0.43	<b>46.93</b>	46.13
Tm	5.76	0	<b>68.59</b>	25.65	4.59	1.32	<b>52.43</b>	41.66	5.28	0	43.98	<b>50.74</b>
Yb	5.55	0.53	<b>66.53</b>	27.39	4.38	0.46	<b>48.15</b>	47.01	5.13	0	39.71	<b>55.16</b>
Lu	6.41	0	<b>66.10</b>	27.49	5.18	0	<b>48.84</b>	45.98	5.86	0	38.28	<b>55.86</b>

Примечание. Полу жирным шрифтом выделены максимальные значения.

общего содержания в пробе составляют тысячные и сотые процента (см. табл. 2, 3). Концентрация REY в этой вытяжке не превышает 11.5 %, с минимальными значениями для Ce — 0.13—0.42 % и максимальными для Y — 9.33—11.22 %. Причем наибольшие концентрации наблюдаются среди средних REY с максимальным значением у Ho (см. табл. 1). Сумма REY для фазы I в исследуемых образцах граничит в пределах 2.2—4.3 % от их общей суммы.

Фаза II — элементы, ассоциирующиеся с оксидами Mn. Большая часть Mn (до 99.5 %), а также 30.92 % (обр. 2069/2-2), 26.09 % (2069/2-П7) и 37.54 % (2069/2-15-1) от общего Ca переходит в фазу II (см. табл. 2, 3). Fe, Si и Al находятся в подчиненном количестве, сопоставимом со значениями для фазы I. В данной вытяжке содержится наименьшее количество REY с максимальным накоплением La до 17.86 % (2069/2-П7), для двух других проб его содержание составляет 8.89 % (2069/2-2) и 6.70 % (2069/2-15-1). Отсутствует накопление Eu и Lu во всех образцах, содержания Gd, Tm и Yb в обр. 2069/2-15-1 также ниже предела обнаружения (см. табл. 2). Сумма REY для фазы II граничит в пределах 2.3—6.7 %. Следует отметить, что Mn фаза занимает наибольший объем пробы, более 80 % (рис. 4).

Фаза III — элементы, ассоциирующиеся с оксигидроксидами Fe, характеризуется высвобождением Fe — 59.79 % (обр. 2069/2-2), 60.58 % (2069/2-П7) и 69.03 % (2069/2-15-1). В эту фазу переходит основное количество REY. Сумма REY от их валового содержания составляет 62 % (обр. 2069/2-2), 62.4 % (2069/2-П7) и 56.1 % (2069/2-15-1). Причем в пр. 2069/2-2 нет особых различий в накоплении легких, средних и тяжелых REY, а в двух других — накопление легких происходило более интенсивно по отношению к средним и тяжелым. Содержания REY в фазе III гра-

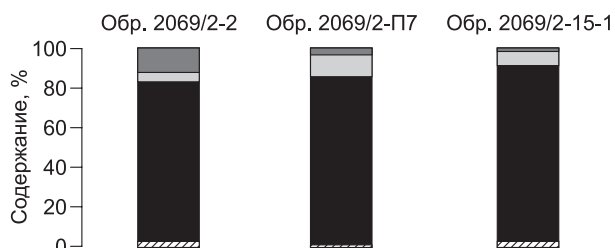


Рис. 4. Соотношение минеральных фаз в объеме проб Fe-Mn корок подводной возвышенности Беляевского.

Усл. обозн. см. на рис. 3.



ничат в пределах от 38.28 до 69.15 % (см. табл. 2, 3) от их общей концентрации в образце. Содержания Si и Al, как и в первых двух фазах, ничтожно малы.

Фаза IV (элементы в составе остаточного алюмосиликатного каркаса) содержит основное количество Si и Al: обр. 2069/2-2 — 99.01 и 88.53 %; обр. 2069/2-П7 — 98.43 и 82.70 %; обр. 2069/2-15-1 — 96.43 и 78.94 % (см. табл. 2, 3). Концентрация Fe меняется в пределах 25.4—38.0 % от валового содержания. Более того, отмечаются высокие содержания REY, суммы которых достигают 37.4 % для обр. 2069/2-15-1, 30.6 % для 2069/2-2 и 28.6 % для 2069/2-П7. Причем концентрации средних и тяжелых REY в пробах 2069/2-П7 и 2069/2-15-1 заметно больше, чем легких.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Распределение сланец-нормализованных (PAAS, по [McLennan, 1989]) REY в фазе I Fe-Mn корок подводной возвышенности Беляевского близко их распределению в гидротермальных Fe-Mn корках приэкваториальной части Тихого океана [Bau, Koschinsky, 2009] и морской воде [Zhang, Nozaki, 1996]. Более того, близкое фракционирование REY характерно для «кальдерных» гидротермальных Mn корок подводных вулканов Андаманского моря (Индийский океан) [Prakash et al., 2012] (рис. 5). Такое сходство графиков распределения REY в Fe-Mn корках разного генезиса с морской водой может объяснить единый механизм фракционирования легкоподвижных форм REY карбонатной составляющей (фаза I) Fe-Mn образований Тихого и Индийского океанов. Однако в обр. 2069/2-П7, который представлен Mn-рудной брекцией, видно более высокое содержание Ce (см. рис. 5). Это свидетельствует о более длительной экспозиции образца, что подтверждается наличием микроконкреций в общей массе Mn-рудной брекцией [Михайлик и др., 2014].

Высокое содержание Са в фазе II (см. табл. 2, 3) связано с вхождением его в кристаллическую решетку Mn минералов [Чухров и др., 1989]. Отличительной особенностью в концентрации REY фазы II в наших образцах является отсутствие европия и лютеция (рис. 6). Общее количество Eu в изученных нами корках изменяется в пределах 0.33—0.61 г/т, которое близко его содержанию в гидротермальных корках Индийского океана (от 0.48 до 0.97 г/т [Prakash et al., 2012]) и островных дугах Западно-Тихоокеанской переходной зоны (от 0.21 до 1.74 г/т [Дубинин и др., 2008; Анিকেва и др., 2008]). Гидротермальные собственно Mn корки срединно-океанических хребтов характеризуются низким количеством Eu: поле TAG (Trans-Atlantic Geotravers) — 0.11 г/т [Mills et al., 2001]; рудное поле Петербургское — 0.08 г/т [Батурин и др., 2014], а существенно железистые — повышенным (от 3 до 23 г/т) [Аникева и др., 2008], при средних концентрациях в гидротермальных образованиях Мирового океана 5.75 г/т [Аникева, Казакова, 2002]. В гидротермальных Fe-Mn корках подводной горы Бэби-Бар (хр. Хуан-де-Фука, Тихий океан) валовая концентрация Eu ниже предела определения (0.05 г/т) [Fitzgerald, Gillis, 2006]. В Fe-Mn корках Андаманского моря фаза II обогащена Eu относительно остальных REY [Prakash et al., 2012]. В гидротермальных Fe-Mn корках Тихого океана Eu в фазе II изменяется в интервале 1.05 — 3.44 г/т, а Lu — от 0.68 до 0.69 г/т [Bau, Koschinsky, 2009; Ханчук и др., 2015].

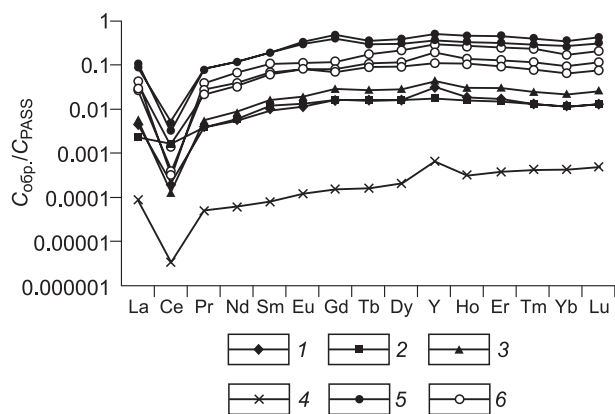


Рис. 5. Распределение сланец-нормализованных (PAAS, по [McLennan, 1989]) REY фазы I Fe-Mn корок подводной возвышенности Беляевского, подводного вулкана в Андаманском море [Prakash et al., 2012], района Кирибати (ст. 506, Центральная Пацифика) [Bau, Koschinsky, 2009], а также в морской воде [Piegras, Jacobsen, 1992].

1 — обр. 2069/2-2; 2 — обр. 2069/2-П7; 3 — обр. 2069/2-15-1; 4 — морская вода; 5 — район Кирибати; 6 — Андаманское море.

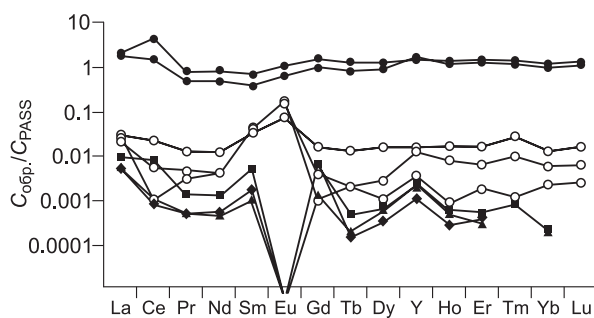


Рис. 6. Распределение сланец-нормализованных (PAAS, по [McLennan, 1989]) REY фазы II Fe-Mn корок подводной возвышенности Беляевского, подводного вулкана в Андаманском море [Prakash et al., 2012], района Кирибати (ст. 506, Центральная Пацифика) [Bau, Koschinsky, 2009].

Усл. обозн. см. на рис. 5.

Отсутствию Eu в фазе II Fe-Mn корок Японского моря может способствовать ряд причин: особенность состава коренных пород дна; деплетированность флюида европием вследствие длительного вулканогенно-гидротермального процесса [Батурин, 2012]; высокая скорость роста гидротермальных существенно Mn корок [Clauer et al., 1984; Fitzgerald, Gillis, 2006]; температура флюида [Sverjensky, 1984].

Подводная возвышенность Беляевского сложена базальтами [Съедин, Емельянова, 2006], в отличие от андезидацитового состава пород [Kamesh et al., 2012], слагающих подводную гору в Андаманском море, Fe-Mn образования которой характеризуются пиком положительной европиевой аномалии в фазе II [Prakash et al., 2012]. Геохимия этих пород в литературе отсутствует, а наиболее близкие им по составу являются породы о. Баррен и о. Наркондам [Luhr, Haldar, 2006; Ray et al., 2012]. Как видно из табл. 4, концентрации Eu в этих двух разностях близки, что не может однозначно свидетельствовать о влиянии количества Eu в породе на его содержание в фазе II, являющейся гидротермальной по своей природе.

Результаты скоростей роста, рассчитанные с помощью кобальтового хронометра ( $R = 6.8 \times 10^{-1/} (Co^n)^{1.67}$ , где  $Co^n = Co \times 50 / (Mn + Fe)$ ) [Manheim, Lane-Bostwick, 1988]) для Fe-Mn корок Японского и Андаманского морей, а также подводного влк. Бэби-Бар, приведены в табл. 5, из которой видно, что наибольшими скоростями роста и концентрациями Eu характеризуются Fe-Mn корки Андаманского моря. Исходя из этих данных, зависимость содержания Eu от скорости роста корки не прослеживается.

Гидротермальный флюид содержит в 10—10 000 раз больше REY, чем морская вода, обогащен легкими лантаноидами, а также характеризуется ярко выраженной положительной европиевой аномалией [Mitra et al., 1994; James et al., 1995; Bau, Dulski, 1999; Craddock et al., 2010], которая в морской среде обязана разделению трехвалентных редких земель и двухвалентного европия. При температурах гипергенеза Eu не способен восстановиться до двухвалентного состояния. Это происходит либо при высоких температурах в гидротермальном флюиде, либо в поровых водах в анаэробных условиях с высокой концентрацией органического углерода [Sverjensky, 1984]. Тодорокит-бернесситовый минеральный состав Fe-Mn корок подводной возвышенности Беляевского указывает на оксидные обстановки их формирования. Так, к примеру, в Fe-Mn образованиях, оконтуривающих выходы высокотемпературных (> 250 °C) флюидов, Eu накапливается в большей степени, чем в продуктах разгрузки низкотемпературных растворов [Mills, Elderfield, 1995; Mills et al., 2001; Fitzgerald, Gillis, 2006; Гидротермальный рудогенез..., 2006]. Отсутствие накопления Eu в фазе II Fe-Mn корок подводной возвышенности Беляевского связано с быстрым его восстановлением в процессе окисления железа [Sverjensky, 1984; Дубинин, 2006] и последующей сорбцией гидроксидами Fe. Составы гидротермальных Fe-Mn корок, имеющих Mn/Fe ≤ 1, отличаются более высоким содержанием Eu относительно разностей, в которых количество Mn

Таблица 4. Содержание REY (г/т) в базальтах подводной возвышенности Беляевского и о. Баррен

Элемент	Подводная возвышенность Беляевского			Остров Баррен*	
	2068	2070	2070-а	В-5а	В-5б
Y	26.8	38.7	40.1	46.3	43.6
La	27.1	33.6	32.2	7.60	7.13
Ce	53.6	61.0	60.6	19.20	18.3
Pr	5.23	5.87	5.88	2.81	2.65
Nd	26.3	29.3	26.2	14.7	13.8
Sm	5.89	6.34	5.79	5.06	4.73
Eu	1.84	1.98	1.87	1.76	1.60
Gd	5.02	5.77	5.30	6.40	6.05
Tb	1.10	1.12	1.18	1.21	1.13
Dy	5.95	7.23	7.18	8.07	7.46
Ho	1.10	1.33	1.29	1.76	1.65
Er	2.98	4.34	3.63	4.90	4.63
Tm	0.57	0.70	0.66	0.75	0.69
Yb	3.49	4.21	3.94	4.73	4.49
Lu	0.50	0.66	0.55	0.77	0.72

\* По [Luhr, Haldar, 2006; Ray et al., 2012].

Таблица 5. Содержание Co, Eu и скорость роста в Fe-Mn корках Японского и Андаманского морей, а также подводного влк. Бэби-Бар

Подводная возв. Беляевского <sup>1</sup>				Андаманское море <sup>2</sup>				Бэби-Бар (Северо-Восточная Пацифика) <sup>3</sup>			
№ обр.	Co, %	R	Eu, г/т	№ обр.	Co, %	R	Eu, г/т	№ обр.	Co, %	R	Eu, г/т
2069/2-2	0.0021	377	0.33	TVG-9	0.0006	1 432	0.48	62-04B	0.0026	300	—
2069/2-П7	0.0025	366	0.58	TVG-9G	0.0002	12 657	0.97	J2-05-05B	0.0015	900	—
2069/2-15-1	0.0019	647	0.61	TVG-10	0.0006	1 534	1.78	J2-04-02	0.0008	1800	—

Примечание. R – скорость роста в мм/млн лет; прочерк — ниже предела определения.

<sup>1</sup> Концентрации Mn и Fe см. в табл. 2.

<sup>2</sup> По [Prakash et al., 2012].

<sup>3</sup> По [Fitzgerald, Gillis, 2006].

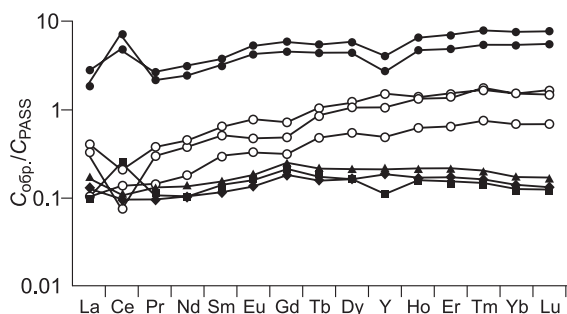


Рис. 7. Распределение сланец-нормализованных (PAAS, по [McLennan, 1989]) REY фазы III Fe-Mn корок подводной возвышенности Беляевского, подводного вулкана в Андаманском море [Parakash et al., 2012], района Кирибати (ст. 506, Центральная Пацифика) [Вау, Koschinsky, 2009].

Усл. обозн. см. на рис. 5.

во много раз выше Fe. Это также подтверждается минеральной дифференциацией гидротермального флюида, где Mn образования вслед за гидроксидами Fe отлагаются последними [Гидротермальный рудогенез..., 2006], а высокая скорость их роста не позволяет сорбировать Eu, а также некоторые другие REY из морской воды. Таким образом, источником формирования гидротермальной Mn фазы в Fe-Mn корках подводной возвышенности Беляевского, скорее всего, были низкотемпературные флюиды.

Фаза III является основным концентратором REY, в ней содержится до 62.4 % REY (см. табл. 2, 3; рис. 3). Результаты наших исследований подтверждают данные о ведущей роли в накоплении REY железистой составляющей Fe-Mn корок [Дубинин, 2006]. Источником для формирования гидротермальных Fe-Mn корок является океанская взвесь, представленная оксигидроксидами Fe и Mn, формирующаяся при разгрузке гидротермальных флюидов в придонную океанскую воду. В результате поставки горячих кислых высокоминерализованных флюидов формируются области распространения взвеси, названные «всплывающий плюм» и «плюм нейтральной плавучести» [Гидротермальный рудогенез..., 2006]. Их взвешенное вещество представлено практически полностью гидроксидами Fe, а Mn занимает подчиненное значение. Процесс окисления Fe очень быстрый. Все железо из Fe(II) переходит в Fe(III), гидроксиды которого обладают высокой сорбционной емкостью, примерно за 15 мин [Rudnicki, Elderfield, 1993; Дубинин, 2006]. На состав сорбированных REY влияют окружающие океанские воды. Поэтому при значительном разбавлении флюида/плюма происходит уменьшение европиевой аномалии, приближаясь к показателям, обычным для пелагической взвеси. Это отражается в составе REY металлоносных осадков, которые в целом отражают состав плюма нейтральной плавучести [Дубинин, Волков, 1992; Дубинин, 2006]. Величина европиевой аномалии в фазе III Fe-Mn корок подводной возвышенности Беляевского изменяется в пределах 0.90—0.92, приближаясь к сланцевому значению. В фазе III исследуемых корок величины Eu/Sm примерно равны и меняются от 0.22 до 0.23. Такие значения отношения близки глинистому сланцу, водам речного стока и мелководным Fe-Mn конкрециям (Eu/Sm = 0.21). Для гидrogenных и диагенетических Fe-Mn образований оно составляет 0.23-0.26, что отвечает значениям этого отношения в морской воде и поровых растворах (Eu/Sm = 0.25) [Варенцов, 1993].

В гидротермальных высокотемпературных растворах осевой зоны Восточно-Тихоокеанского поднятия (ВТП) [Michard et al., 1984] значения Eu/Sm варьируют от 2.19 до 3.18, а при значительном разбавлении морской водой (95 %) снижаются до 0.95. В Fe-Mn корках, слагающих гидротермальные холмы в зоне Галапагосского рифта, величина Eu/Sm составляет 0.31 [Clauer et al., 1984], что свидетельствует о значительном разбавлении гидротермальных растворов водой, доля которых не превышала 1—2 % [Варенцов, 1993]. Отношение Eu/Sm в металлоносных осадках, отлагавшихся в 9 км от осевой зоны ВТП, составляет 0.26 [Ruhlin, Qwen, 1986].

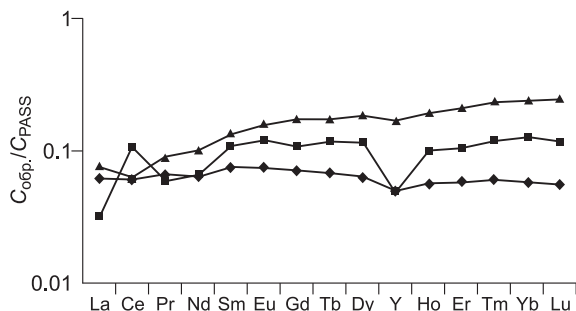


Рис. 8. Распределение сланец-нормализованных (PAAS, по [McLennan, 1989]) REY фазы IV Fe-Mn корок подводной возвышенности Беляевского.

Усл. обозн. см. на рис. 5.

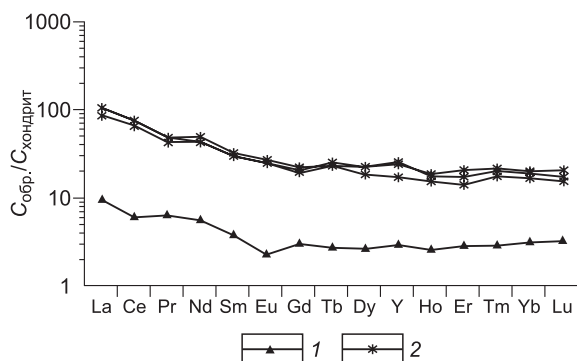
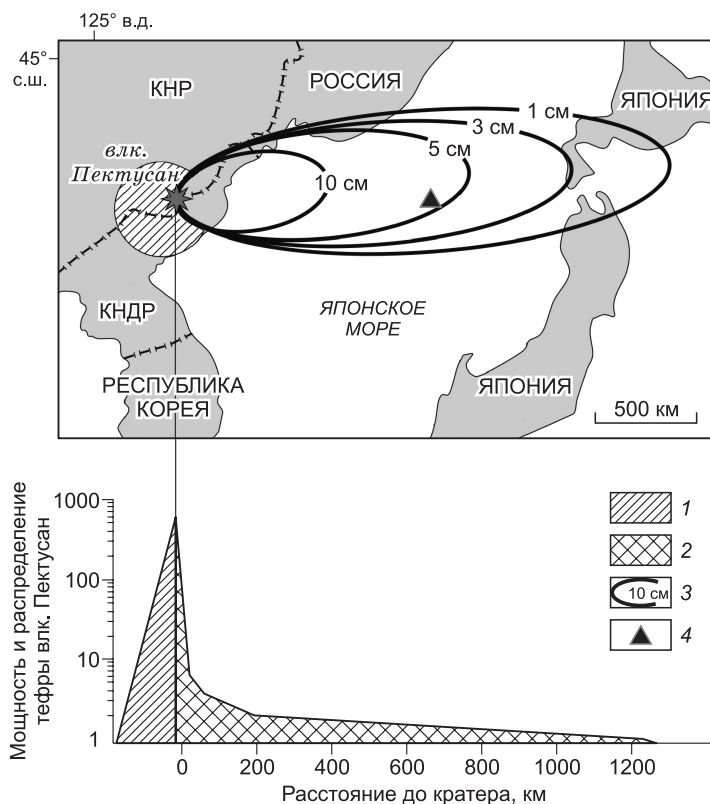


Рис. 9. Распределение хондрит-нормализованных (по [Boynnton, 1984]) REY в фазе IV Fe-Mn корок обр. 2069/2-2 (1) и базальтах (2) подводной возвышенности Беляевского.

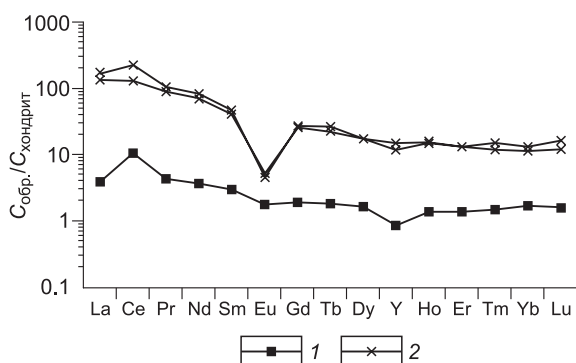
**Рис. 10. Выбросы пепла катастрофических извержений влк. Пектусан, по [Сахно, 2008] с дополнениями.**

1 — пепел, пемза трахитов (взрыв 55—60 тыс. лет ВР); 2 — пепел взрыва 969±20 AD; 3 — ареал рассеяния пеплов извержения (969±20 AD) и их мощность; 4 — подводная возвышенность Беляевского.

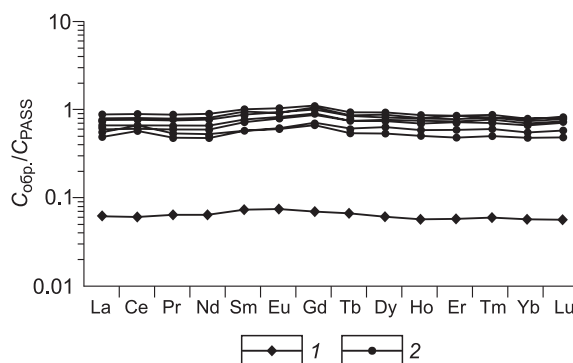


Следует отметить, что состав REY фазы III в изученных нами Fe-Mn корках близок таковому в гидрогенных океанских корках, за исключением небольшой разницы в накоплении тяжелых редких земель (рис. 7). Их количество в гидрогенных корках медленно растет от Ho до Lu, а в гидротермально-осадочных — понижается. Это связано с более длительным временем пребывания в морской воде тяжелых REY, чем легких, а также разницей в скорости роста. Накопление гидротермальных Fe-Mn корок происходит на 2—3 порядка быстрее, чем гидрогенных. Наличие положительной Ce ( $Ce/Ce^* = 2.44$ ) и отрицательной Y ( $Y/No = 19.8$ ) аномалий в фазе III обр. 2069/2-П7 обусловлено наличием микроконкреций [Михайлик и др., 2014]. Судя по графикам распределения REY в наших образцах (см. рис. 7), можно предположить, что оксигидроксиды Fe характеризуют гидрогенное накопление REY, а гидротермальное Fe либо отсутствует, либо его концентрация настолько незначительна, что она обезличивается в общей рудной массе. Состав REY, сорбированных на оксигидроксиды Fe гидротермального генезиса, повторяет в целом состав REY придонной океанской воды и существенно отличается от состава REY поверхностных вод, где происходит образование гидрогенных фаз [Стрекопытов и др., 1999]. Следовательно, состав REY фазы III отражает источник оксигидроксидов Fe, участвующих в формировании Fe-Mn корок.

Особый интерес вызывает распределение REY в остаточной алюмосиликатной фазе, в которой сосредоточено от 28.6 до 30.6 % от общего количества REY (см. табл. 2, 3). При морском Mn рудогенезе аутигенные силикаты не накапливают REY [Дубинин, Успенская, 2006]. Из рис. 8 видно, что состав REY в фазе IV трех образцов отражает различные их источники. В Японском море основными источниками



**Рис. 11. Распределение хондрит-нормализованных (по [Bouynton, 1984]), REY в фазе IV Fe-Mn корок (обр. 2069/2-П7) подводной возвышенности Беляевского (1) и щелочно-салических пород этапа кальдерообразования влк. Пектусан (2).**



**Рис. 12. Распределение сланец-нормализованных (ПААС, по [McLennan, 1989]) REY в фазе IV Fe-Mn корок (обр. 2069/2-15-1) подводной возвышенности Беляевского (1) и пыли пустынь Юго-Восточной Азии (2), по [Greaves et al., 1999].**



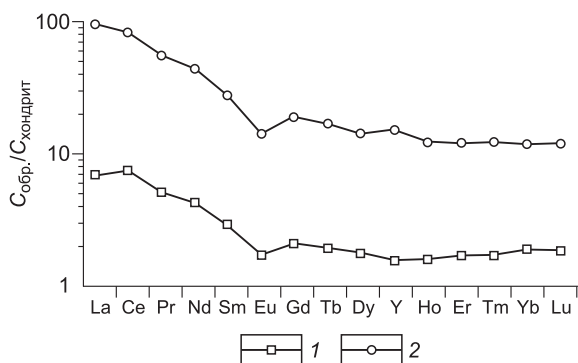


Рис. 13. Распределение усредненного значения хондрит-нормализованных (по [Boynnton, 1984]) REY в фазе IV Fe-Mn корок подводной возвышенности Беляевского (1) и средней величины суммы концентрации в пыли азиатских пустынь, пирокластическом материале влк. Пектусан и базальтах возвышенности Беляевского (2).

ками являются: 1 — продукты интритного разрушения пород, слагающих подводные возвышенности; 2 — континентальная пирокластика; 3 — пыль пустынь

Юго-Восточной Азии. Речной сток и абразия берегов в данной работе не рассматриваются. Во-первых, подводная возвышенность Беляевского находится на значительном удалении от континента (количество поставляемых REY в океан абразией берегов составляет 0.7 %), а во-вторых, основная часть REY, поставляемых реками, осаждается в эстуариях [Дубинин, 2006].

На рис. 9 показано распределение хондрит-нормализованных REY в фазе IV Fe-Mn корок (обр. 2069/2-2) и базальтов подводной возвышенности Беляевского (см. табл. 4). Как видно, базальты оказывают большое влияние на состав REY. Одним из интенсивных поставщиков пирокластики в Японское море является влк. Пектусан (Чанбайшань) (рис. 10), извержения которого происходили с определенной периодичностью [Сахно, 2008]. Состав REY в фазе IV обр. 2069/2-П7 наиболее близок составу хондрит-нормализованных REY щелочно-салических пород этапа кальдерообразования влк. Пектусан (рис. 11).

В Fe-Mn корках Западной Пацифики удалось определить время отложения эоловой пыли пустынь Юго-Восточной Азии [Jahn et al., 2001], начавшееся 10 млн л. н. с возрастающим потоком от 1 до 250 г/см<sup>2</sup>/млн лет [KYTE et al., 1993] и достигшее максимальных значений 3.5 млн л. н. [Jones et al., 2000]. Следы присутствия этой пыли также сохранились в Fe-Mn корках Японского моря (рис. 12). Следовательно, состав и характер распределения REY в алюмосиликатной фракции гидротермально-осадочных Fe-Mn корок задуговых бассейнов определяются суммой REY продуктов разрушения коренных пород, а также эндогенной (извержения континентальных вулканов) и экзогенной (пыль пустынь) составляющих (рис. 13).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, приведенные данные по распределению REY в минеральных фазах Fe-Mn корок подводной возвышенности Беляевского Японского моря (задуговой бассейн) позволяют сделать следующие выводы:

- в Fe-Mn корках REY соосажаются, в первую очередь, оксигидроксидами Fe;
- концентрация REY в остаточной алюмосиликатной фазе является вторым по значимости фактором, определяющим их состав;
- Mn фаза, составляющая более 80 % от общего объема Fe-Mn корок, занимает подчиненное место в накоплении REY. Сверхмалые концентрации ряда редких земель, в первую очередь, европия, свидетельствуют о низких температурах исходного флюида;
- реальный график распределения REY в Fe-Mn корках определяется суммой REY в железистой, имеющей, по-видимому, водородный генезис, и алюмосиликатной фазах;
- детальное исследование Fe-Mn корок подводной возвышенности Беляевского с применением метода фазового анализа позволяет уверенно констатировать их гидротермальную природу с участием водородной компоненты и отнести к гидротермально-осадочным образованиям.

Работа выполнена при поддержке Президиума ДВО РАН (проект 15-I-1-008).

## ЛИТЕРАТУРА

- Аникеева Л.И., Казакова В.Е. Геохимия кобальтбогатых Fe-Mn корок // Кобальтбогатые руды Мирового океана. СПб., ВНИИОкеангеология, 2002, с. 59—91.
- Аникеева Л.И., Казакова В.Е., Гавриленко Г.М., Рашидов В.А. Железомарганцевые корковые образования Западно-Тихоокеанской переходной зоны // Вестн. КРАУНЦ. Науки о Земле, 2008, вып. 11, № 1, с. 10—31.
- 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.

- Батурич Г.Н.** Геохимия гидротермальных железомарганцевых корок Японского моря // ДАН, 2012, т. 445, № 2, с. 179—184.
- Батурич Г.Н., Юшина И.Г.** Редкоземельные элементы в фосфатно-железомарганцевых корках подводных гор Тихого океана // Литология и полезные ископаемые, 2007, № 2, с. 115—132.
- Батурич Г.Н., Добрецова И.Г., Дубинчук В.Т.** Гидротермальная марганцевая минерализация на рудном поле «Петербургское» (Северная Атлантика) // Океанология, 2014, т. 54, № 2, с. 243—251.
- Варенцов И.М.** Mn-Fe-оксогидроксидные корки подводной горы Безымянная-640, Восточная Атлантика: геохимия редкоземельных элементов, модель формирования // Геология рудных месторождений, 1993, т. 35, № 4, с. 291—305.
- Гершанович Д.Е.** Особенности современного глубоководного осадкообразования в северной половине Японского моря // Метеорология и гидрология, 1951, № 11, с. 11—15.
- Гидротермальный рудогенез океанского дна** // Ю.А. Богданов, А.П. Лисицын, А.М. Сагалевич, Е.Г. Гурвич. М., Наука, 2006, 527 с.
- Грамм-Осипов Л.М., Репечка М.А.** Марганцевые корки на дне Японского моря // Океанология, 1975, т. 15, № 4, с. 672—674.
- Дубинин А.В.** Геохимия редкоземельных элементов в океане. М., Наука, 2006, 360 с.
- Дубинин А.В., Волков И.И.** Геохимия донных осадков Восточно-Тихоокеанского поднятия: общая характеристика металлоносности // Литология и полезные ископаемые, 1992, № 6, с. 3—24.
- Дубинин А.В., Успенская Т.Ю.** Геохимия и особенности процесса марганцевого рудообразования в осадках биопродуктивных зон океана // Литология и полезные ископаемые, 2006, № 1, с. 3—18.
- Дубинин А.В., Успенская Т.Ю., Гавриленко Г.М., Рашидов В.А.** Геохимия и проблемы генезиса железомарганцевых образований островных дуг западной части Тихого океана // Геохимия, 2008, № 12, с. 1280—1303.
- Железо-марганцевые конкреции центральной части Тихого океана** / Под ред. И.О. Мурдмаа, Н.С. Скорняковой. М., Наука, 1986, 340 с.
- Зарубина Н.В., Блохин М.Г., Михайлик П.Е., Сегренев А.С.** Определение элементного состава стандартных образцов железомарганцевых образований методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой // Стандартные образцы, 2014, № 3, с. 33—44.
- Каталог станций драгирования дна Японского моря** / Ред. Е.П. Леликов. Владивосток, ТОИ ДВО РАН, 1993, 43 с.
- Михайлик П.Е.** Состав, строение и условия формирования железомарганцевых корок Японского и Охотского морей: Автореф. дис. ... к.г.-м.н. Владивосток, ДВГИ ДВО РАН, 2009, 22 с.
- Михайлик П.Е., Михайлик Е.В., Зарубина Н.В., Баринев Н.Н., Съедин В.Т., Леликов Е.П.** Вещественный состав и распределение РЗЭ в железомарганцевых корках подводных возвышенностей Беляевского и Медведева // Тихоокеанская геология, 2014, т. 33, № 5, с. 3—16.
- Михайлик П.Е., Михайлик Е.В., Блохин М.Г., Зарубина Н.В.** Источники галлия в железомарганцевых корках Японского моря // Геология и геофизика, 2015, т. 56 (8), с. 1465—1472.
- Пуцин И.К., Берсенев И.И., Берсенев Ю.И., Леликов Е.П., Терехов Е.П.** О находке железомарганцевых конкреций в северо-западной части Японского моря // Труды ТОИ ДВО АН СССР, 1975, т. 7, с. 94—95.
- Сахно В.Г.** Новейший и современный вулканизм юга Дальнего Востока. Владивосток, Дальнаука, 2008, 128 с.
- Скорнякова Н.С., Батурич Г.Н., Гурвич Е.Г., Успенская Т.Ю., Краснов С.Г., Гнидаш М.И.** Железомарганцевые корки и конкреции Японского моря // Докл. АН СССР, 1987, т. 293, № 2, с. 430—434.
- Стрекопытов С.В., Дубинин А.В., Волков И.И.** Общие закономерности поведения РЗЭ в пелагических осадках Тихого океана // Литология и полезные ископаемые, 1999, № 2, с. 133—145.
- Съедин В.Т., Емельянова Т.А.** Вулканические комплексы Японского и Охотского морей на основе радиоизотопного датирования (по данным драгирования) // Материалы III Всероссийского симпозиума по вулканологии и палеовулканологии. Т. 2. Улан-Удэ, 2006, с. 343—347.
- Ханчук А.И., Михайлик П.Е., Михайлик Е.В., Зарубина Н.В., Блохин М.Г.** Особенности распределения редкоземельных элементов и иттрия в минеральных фазах железомарганцевой корки гайота Детройт, Тихий океан // ДАН, 2015, т. 465, № 4, с. 479—483.
- Химический анализ горных пород и минералов** / Под ред. Н.П. Попова, И.А. Столяровой. М., Недра, 1974, 248 с.
- Чухров Ф.В., Горшков А.И., Дриц В.А.** Гипергенные окислы марганца. М., Наука, 1989, 208 с.
- Штеренберг Л.Е., Александрова В.А., Габлина И.Ф.** Состав и строение марганцевых корок Японского моря // Тихоокеанская геология, 1986, № 1, с. 125—128.



- Bau M., Dulski P.** Comparative study of yttrium and rare-earth element behaviours in fluorine-rich hydrothermal fluids // *Contr. Miner. Petrol.*, 1995, v. 119, p. 213—223.
- 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 // *Chem. Geol.*, 1999, v. 155, p. 77—90.
- Bau M., Koschinsky A.** Oxidative scavenging of cerium on hydrous Fe oxide: Evidence from the distribution of rare earth elements and yttrium between Fe oxides and Mn oxides in hydrogenetic ferromanganese crusts // *Geochem. J.*, 2009, v. 43, p. 37—47.
- Boynton W.V.** Cosmochemistry of the rare earth elements: Meteorite studies // *Rare earth element geochemistry*. Amsterdam, Elsevier, 1984, p. 63—114.
- Chester R., Hughes M.J.** A chemical technique for the separation of ferro-manganese minerals, carbonate minerals and adsorbed trace elements from pelagic sediments // *Chem. Geol.*, 1967, № 2, p. 249—269.
- Clauer N., Stille P., Bonnot-Courtois C., Moore W.S.** Nd-Sr isotopic and REE constraints on the genesis of hydrothermal manganese crusts in the Galapagos // *Nature*, 1984, v. 311, p. 743—745.
- Craddock P.R., Bach W., Seewald J.S., Rouxel O.J., Reeves E., Tivey M.K.** Rare earth element abundances in hydrothermal fluids from the Manus Basin, Papua New Guinea: Indicators of sub-seafloor hydrothermal processes in back-arc basins // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2010, v. 74, p. 5494—5513.
- 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.
- Greaves M.J., Elderfield H., Sholkovitz E.R.** Aeolian sources of rare earth elements to the Western Pacific Ocean // *Mar. Chem.*, 1999, v. 68, p. 31—38.
- Jahn B., Gallet S., Han J.** Geochemistry of the Xining, Xifeng and Jixian sections, Loess Plateau of China: eolian dust provenance and paleosol evolution during the last 140 ka // *Chem. Geol.*, 2001, v. 178, p. 71—94.
- James R.H., Elderfield H., Palmer M.R.** The chemistry of hydrothermal fluids from the Broken Spur site, 29°N Mid-Atlantic Ridge // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1995, v. 59, p. 651—659.
- Jiang X.J., Lin X.H., Yao D., Guo W.D.** Enrichment mechanisms of rare earth elements in marine hydrothermal ferromanganese crusts // *Sci. China Earth Sci.*, 2011, v. 54, № 2, p. 197—203.
- Jones C.E., Halliday A.N., Rea D.K., Owen R.M.** Eolian inputs of lead to the North Pacific // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2000, v. 64, p. 1405—1416.
- Kamesh R.K.A., Ray D., Mudholkar A., Murty G.P.S., Gahalaut V.K., Samudrala K., Paropkari A.L., Ramachandran R., Prakash L.S.** Tectonic and volcanic implications of a cratered seamount off Nicobar Island, Andaman Sea // *J. Asian Earth Sci.*, 2012, v. 56, p. 42—53.
- Koschinsky A., Halbach P.** Sequential leaching of marine ferromanganese precipitates: genetic implications // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1995, v. 59, p. 5113—5132.
- Koschinsky A., Hein J.R.** Uptake of elements from seawater by ferromanganese crusts: solid-phase associations and seawater speciation // *Mar. Geol.*, 2003, v. 198, p. 331—351.
- Kyte F.M., Leinen M., Heath G.R., Zhou L.** Cenozoic sedimentation history of the central North Pacific: Inference from the elemental geochemistry of core L44-GPC3 // *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 1993, v. 57, p. 1719—1740.
- Luhr J.F., Haldar D.** Barren Island Volcano (NE Indian Ocean): Island-arc high-alumina basalts produced by troctolite contamination // *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, 2006, v. 149, p. 177—212.
- Manheim F.T., Lane-Bostwick C.M.** Cobalt in ferromanganese crusts as a monitor of hydrothermal discharge on the Pacific seafloor // *Nature*, 1988, v. 335, p. 59—62.
- McLennan S.M.** Rare earth elements in sedimentary rocks: influence of provenance and sedimentary processes // *Geochemistry and mineralogy of the rare earth elements* / Eds. B.R. Lipin, G.A. McKay. *Rev. Miner.*, 1989, v. 21, p. 169—200.
- Michard A., Albarede F., Michard G.** Chemistry of solutions from the 13°N East Pacific Rise hydrothermal site // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1984, v. 67, p. 297—307.
- Mills R.A., Elderfield H.** Rare earth element geochemistry of hydrothermal deposits from the active TAG Mound, 26°N Mid-Atlantic Ridge // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1995, v. 59, № 17, p. 3511—3524.
- 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.
- Mitra A., Elderfield H., Greaves M.J.** Rare earth elements in submarine hydrothermal fluids and plumes from the Mid-Atlantic Ridge // *Mar. Chem.*, 1994, v. 46, p. 217—235.
- Mohwinkel D., Kleint C., Koschinsky A.** Phase associations and potential selective extraction methods for selected high-tech metals from ferromanganese nodules and crusts with siderophores // *Appl. Geochem.*, 2014, v. 43, p. 13—21.

**Piegras D.J., Jacobsen S.B.** The behavior of rare earth elements in seawater: precise determination of variations in the North Pacific water column // *Appl. Geochem.*, 1992, v. 56, p. 1851—1862.

**Prakash L.S., Ray D., Paropkari A.L., Mudholkar A.V., Satyanarayanan M., Sreenivas B., Chandrasekhar 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.

**Ray D., Rajan S., Ravindra R.** Role of subducting component and sub-arc mantle in arc petrogenesis: Andaman volcanic arc // *Current Sci.*, 2012, v. 102, № 4, p. 605—609.

**Rudnicki M.D., Elderfield H.** A chemical model of the buoyant plume above the TAG vent field, 26 degrees N, Mid-Atlantic Ridge // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1993, v. 57, p. 2939—2957.

**Ruhlin D.E., Qwen R.M.** The rare earth elements geochemistry of hydrothermal sediments from East Pacific Rise: Examination of a seawater scavenging mechanism // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1986, v. 50, p. 393—400.

**Sverjensky D.A.** Europium redox equilibria in aqueous solution // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1984, v. 67, p. 70—78.

**Zhang J., Nozaki Y.** Rare earth elements and yttrium in seawater: ICP-MS determinations in the East Caroline, Coral Sea, and South Fiji basins of the western South Pacific Ocean // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1996, v. 60, p. 4631—4644.

*Рекомендована к печати 12 мая 2017 г.  
В.Н. Шарповым*

*Поступила в редакцию 18 ноября 2016 г.,  
после доработки — 6 марта 2017 г.*