

ФОРМЫ ВЫДЕЛЕНИЯ И ОСОБЕННОСТИ РАСПРОСТРАНЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ЖЕЛЕЗОМАРГАНЦЕВЫХ КОРКАХ ЯПОНСКОГО МОРЯ

Н.В. Астахова, В.В. Саттарова

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

При изучении шлифов железомарганцевых корок подводных возвышенностей Японского моря с помощью микрозондового анализатора JXA 8100 были обнаружены самостоятельные минеральные фазы РЗЭ, химический состав которых Ln_2O_3 , где лантаниды представлены лантаном-церием-празеодимом-ниодимом или лантаном-церием-ниодимом, значительно реже лантаном-церием и лантаном-церием-празеодимом. Учитывая одинаковый химический состав зерен РЗЭ в рудных корках и базальтах влк. Медведева, был сделан вывод, что поступление этих элементов связано с поствулканическими газогидротермальными процессами.

Редкоземельные элементы, железомарганцевые корки, Японское море.

THE REE SPECIES AND THEIR DISTRIBUTION IN FERROMANGANESE CRUSTS IN THE SEA OF JAPAN

N.V. Astakhova and V.V. Sattarova

Polished sections of ferromanganese crusts on underwater rises in the Sea of Japan were studied on a JXA8100 electron microprobe. Mineral phases of REE have been detected. They have a Ln_2O_3 chemical composition, where Ln is La-Ce-Pr-Nd, La-Ce-Nd, or, much more seldom, La-Ce and La-Ce-Pr. With regard to the same chemical composition of REE grains in the ore crusts and basalts from Medvedev Volcano, it has been concluded that these REE were supplied during postvolcanic gas-hydrothermal processes.

REE, ferromanganese crusts, Sea of Japan

В последнее десятилетие появилось значительное количество работ, посвященных распределению редкоземельных элементов (РЗЭ) в железомарганцевых образованиях (ЖМО) Мирового океана. Основываясь на данных анализа валовых проб ЖМО, многие исследователи считают, что эти элементы сорбируются из морской воды гидроксидами железа и марганца, т.е. источником РЗЭ в железомарганцевых образованиях Мирового океана является морская вода. В настоящей работе рассматриваются особенности распределения, формы выделения и вероятные источники редкоземельных элементов в железомарганцевых корках Японского моря.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Определение содержаний макро- (Fe, Mn, Si, Al, Ca, Mg, Ti) и микроэлементов (Ni, Co, Cu, Pb, Mo, Zn) в ЖМО проводили на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой PLASMAQUANT 110 (Analytik Jena AG, Германия). Погрешность при определении элементов этим видом анализа составляет от 5 до 10 отн. %. Кроме этого, содержание макрокомпонентов, железа и марганца контролировалось колориметрическим методом на фотоколориметре (КФК-2), так как ошибка в этом случае не превышает 2 отн. %. Общее разложение железомарганцевых образований проводилось по следующей методике: предварительно все образцы проб высушивали при 105—110 °С до постоянного веса. Навеску пробы 30 мг обрабатывали смесью концентрированных кислот (HNO_3 , HF). Для восстановления оксида марганца (IV) пробы обрабатывали 26 %-й HNO_3 с добавлением 50 %-й H_2O_2 . Объем пробы доводили 1 %-м раствором HNO_3 до 50 мл. Для определения элементов в образцах железомарганцевых корок использовались стандартные образцы состава СДО-1 (Россия) и Nod-A-1 (США). Образцы контрольного опыта и стандартные образцы готовили по той же методике [Астахова, Саттарова, 2005].

Редкие земли определялись методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой на приборе Agilent 7800a (Agilent Technologies, США). Использовались стандартные образцы ООПЕ 601, 602 (конкреция железомарганцевая), 604 (корка рудная). Содержание европия было скорректировано по барию.

Для выяснения форм нахождения и особенностей распределения аксессуарных металлов нами были изготовлены аншлифы железомарганцевых корок, которые изучались при помощи микронзондового анализатора JXA 8100, производство фирмы JEOL (Япония), с тремя волновыми спектрометрами, доукомплектованного энергодисперсионным спектрометром INCAx-sight (производство OXFORD Instruments, Англия).

Аншлифы изготавливались с использованием алмазных паст на органической основе, не содержащих примесей в количествах, достигающих предела обнаружения прибора (0.01 мас. %). Аншлифы в количестве 15 штук (7 образцов из Охотского и 8 — из Японского морей) были изготовлены в шлифовальной мастерской ДВГИ ДВО РАН в одно и то же время. И только в пяти образцах четырех районов (из шести изученных в Японском море) были обнаружены микровключения редкоземельных элементов.

Анализ осуществлялся при ускоряющем напряжении 20 кВ, угле отбора излучения — 45°; с использованием библиотеки эталонов пользователя. Количественный и полуколичественный анализы осуществлялись по процедуре PhyRoZ, являющейся стандартной программой энергодисперсионного анализатора Link ISIS, с использованием пользовательского (не встроенного) набора эталонов.

Для исследования образец напыляли тонким слоем углерода. Объем области, в которой производилось определение состава, в среднем принимается за грушевидный объем с максимальным размером 3—4 мкм. Рентгеновский спектр этой области анализируется ЭДС и отображается на экране. С помощью программного обеспечения компьютер производит анализ этого спектра и указывает положения линий тех элементов, которые были программно обнаружены. Погрешность анализа не превышает 2 отн. %.

КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАЙОНОВ РАЗВИТИЯ ЖЕЛЕЗОМАРГАНЦЕВОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ

Японское море входит в систему окраинных морей по азиатской периферии Тихого океана и располагается в зоне перехода океанической земной коры Тихого океана к континентальной коре азиатского континента. Многочисленные подводные возвышенности образованы вулканическими породами среднемиоцен-плейстоценового возраста и представлены в основном оливин-плагиоклазовыми и плагиоклазовыми базальтами [Съедин, 1987; Леликов, Емельянова, 2007], сформировавшимися в подводных условиях, на что указывает наличие фрагментов шаровой отдельности секториальной (клиновидной) формы со стекловатой коркой закалывания. Они характеризуются высокой (до 40 %) пористостью, которая свидетельствует о значительной флюидонасыщенности исходной магмы [Свининников, Съедин, 1984]. Геохимические особенности этих базальтов свидетельствуют о том, что они являются производными обогащенной флюидами мантии типа ЕМ1 [Леликов, Емельянова, 2007].

При драгировании склонов подводных вулканов Японского моря в первых же морских экспедициях отдела морской геологии ТОИ ДВО РАН были подняты железомарганцевые корки мощностью от 1 мм до 20 см (рис. 1).

По содержанию главных рудных элементов эти корки отличаются от корок северо-западной части Тихого океана высоким содержанием Mn и аномально низким — Fe. В основном содержания Mn в них варьируют в пределах 20—40 %, а Fe — 1—8 %.

Содержания микроэлементов в изученных образцах низкие и составляют десятые и сотые доли процента. Химический состав и приуроченность корок к привершинным частям подводных вулканов позволили сделать вывод, что образование их связано с поствулканическим гидротермально-осадочным процессом [Скорнякова и др., 1987; Горшков и др., 1992; Астахова, Введенская, 2003].

При изучении аншлифов рудных корок при помощи микронзондового анализа были выявлены многочисленные включения зерен цветных, благородных и редкоземельных элементов [Астахова, 2008]. Распределение аксессуарных минералов неравномерное: в корках одних вулканов преобладает

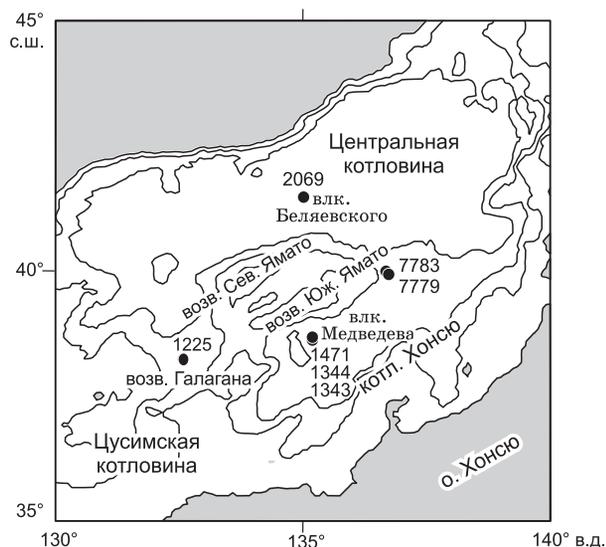


Рис. 1. Карта-схема фактического материала.

Кружками показано местоположение подводных вулканов и возвышенностей с железомарганцевым оруденением (цифры — номера станций драгирования).

Таблица 1. Химический состав (%) железомарганцевых образований Японского моря

Элемент	Влк. Медведева			Влк. Беляевского	Возвышенность Южное Ямато			Хр. Галагана	
	1500—1400 м	1600—1550 м	1570 м	2500—2200 м	1800—1600 м	1770—1650 м	1700—1600 м	1050—950 м	
	(1343)	(1344)	(1471)	(2069)	(7778)	(7779)	(7783)	(1225) верх	(1225) низ
Fe	15.45	3.05	8.23	0.04	1.84	6.56	1.38	5.70	12.30
Mn	17.66	22.96	21.86	22.84	37.07	2.65	22.89	17.63	1.39
Ti	0.01	0.01	0.02	0.01	0.003	0.12	0.01	0.72	0.71
Mn/Fe	1.10	7.50	2.70	571.0	20.15	0.40	16.60	3.10	0.10
Ni	0.005	0.006	0.031	0.083	0.12	0.007	0.006	0.118	0.009
Co	0.001	0.002	0.006	0.009	0.010	0.002	0.004	0.019	0.005
Cu	0.092	0.004	0.022	0.015	0.005	0.234	0.059	0.150	0.065
Va	0.011	0.039	0.122	0.113	0.867	0.008	1.888	0.042	0.008
Sr	0.048	0.058	0.134	0.127	0.118	0.018	0.177	0.063	0.033
Ca	0.80	1.42	0.50	1.55	0.76	0.76	0.71	1.81	1.41
Mo	0.065	0.173	0.089	0.024	0.025	0.004	0.094	0.051	0.001
Pb	0.002	0.005	0.002	0.003	0.0004	0.002	0.005	0.012	0.003
Zn	0.007	0.010	0.021	0.057	0.007	0.020	0.028	0.060	0.022
Ag	0.0001	0.0004	0.0004	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0002	0.0002

Примечание. Определение содержаний макро- и микроэлементов в ЖМО выполнено методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой на спектрометре PLASMAQUANT 110 (Analytik Jena AG, Германия) в лаборатории аналитической химии ДВГИ ДВО РАН, аналитик Е.А. Ткалина. В скобках — номер пробы.

серебряная минерализация, других — палладиевая, третьих — редкоземельная. Цветные металлы присутствуют во всех изученных образцах. Наиболее обогащены ими корки влк. Медведева и возвышенности на северном окончании хр. Южное Ямато. В корках возвышенности Беляевского и хр. Галагана содержание их незначительно.

Вулкан Медведева имеет коническую форму, диаметр основания 17 км, высота около 2000 м. Минимальная глубина над вершиной 1100 м. Образован он базальтами среднемиоцен-плиоценового возраста. При драгировании привершинной части вулкана в интервале 1250—1600 м совместно с базальтами были подняты Fe-Mn корки толщиной до 5 см [Берсенева и др., 1977]. В интервале 1400—1500 м корки имеют преимущественно радиально-лучистое строение, ниже по склону преобладают коркоконкреции, образованные сросшимися округлыми конкрециями размером от 1 мм до первых сантиметров. Конкреции также имеют радиально-лучистое строение. Содержание Mn в них варьирует от 22.96 до 17.66 %, Fe — от 3.05 до 15.45 % (табл. 1).

На Южном Ямато большое количество Fe-Mn конкреций и корок было поднято при драгировании подводной горы (наложенная постройка), расположенной на северном окончании хребта возвышенности Южное Ямато. Гора имеет изометрическую форму и две небольшие вершины, расположенные на глубине 1200 м. Высота горы около 1000 м. Образована она массивными и мелкопористыми базальтами среднемиоцен-плиоценового возраста [Геология..., 1987]. Конкреции (стяжения) размером до 10 × 7 × 5 см причудливой формы, сплошь покрытые кавернами, которые заполнены глинистым материалом (ст. 7783). На поверхности образца много призматических и таблитчатых кристаллов барита размером 1—2 мм. Тонкие корки мощностью 2—3 мм встречаются на поверхности слабоуплотненной глинистой породы (ст. 7779). Содержание Mn в конкрециях 22.89 %, в корках — 2.65 %, Fe — 1.38 и 6.56 % соответственно (см. табл. 1).

Вулкан Беляевского сложен базальтами миоцен-плиоценового возраста. При драгировании вулкана было поднято около 60 кг остроугольных обломков железомарганцевых корок с максимальными размерами 30 × 20 × 15 см. Корки смоляно-черного цвета, с сильным металлическим блеском на сломе, с гладкой верхней и шероховатой нижней поверхностью. Они имеют слоистое строение. Визуально выделяется до семи слоев мощностью 1—3 мм. Нижние слои более массивные, в верхних слоях наблюдается четкое радиально-дендритовое строение. Содержание Mn — 22.84, Fe — 0.04 % (см. табл. 1).

Возвышенность (хребет) Галагана представляет собой вулканическую постройку в южной части Центральной котловины Японского моря, образованную цепочкой вулканов миоценового возраста. Хребет вытянут в субмеридиональном направлении на 25 км при ширине до 15 км. Его основание эллипсо-

видной формы расположено на глубине 2700 м. Островершинные горы на гребне хребта возвышаются над дном котловины на 1900 м. Она сложена массивными и пористыми оливин-пироксеновыми и пироксеновыми базальтами. При драгировании были подняты железомарганцевые корки мощностью до 20 см на обломках пироксеновых и оливин-пироксеновых базальтов. Корки имеют слоистое строение. Верхний слой сложен сажисто-черными пористыми Fe-Mn скоплениями мощностью до 8 см, переходящими в следующий слой мощностью 10—12 см, представленный ржаво-бурыми скоплениями железомарганцевых минералов [Берснев и др., 1977]. По химическому составу верхнего черного и нижнего бурого слоев наблюдаются значительные различия. Содержание Mn меняется от 17.63 до 1.39 %, Fe от 5.70 до 12.30 % (см. табл. 1).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Химический состав и содержание микроэлементов в валовых пробах железомарганцевых образований Японского моря приведен в табл. 1. Диапазон отношений Mn/Fe очень широк и изменяется от 0.1 до 571. Содержания микроэлементов в изученных образцах составляют десятые и сотые доли процента, что значительно ниже, чем в океанских рудных корках. Исключение составляет содержание Ba (1.9 %) в образце, поднятом на возвышенности в северной части хр. Южное Ямато. Но в этом образце среди основной рудной массы обнаружены единичные кристаллы барита.

При сравнении данных химического анализа образцов, поднятых со склона влк. Медведева на разных глубинах, наблюдается резкое уменьшение содержания Fe и Cu, при увеличении содержания Mn и других микроэлементов вниз по склону. Содержания редкоземельных элементов, определенные методом ИСП-МС, в валовых пробах железомарганцевых образований представлены в табл. 2. Общая сумма — 28.66 г/т. Эти величины значительно ниже, чем в основной массе железомарганцевых образований Мирового океана [Дубинин, 2006].

Микронзондовое изучение аншлифов показало, что железомарганцевые корки имеют неоднородный химический состав. Участки с разным химическим составом выделяются в форме полос с изменяющейся мощностью или в виде пятен различной формы. Границы между ними довольно четкие. На влк. Медведева обнаружены участки преимущественно марганцевого, железомарганцевого, железомарганцево-кремнистого, железокремнистого и кремнистого составов (табл. 3, рис. 2). На ст. 1471 первичны были отложения марганца. Затем микротрещины в марганце полностью или частично заполнились кристаллическим баритом. В этих же микротрещинах встречаются небольшие участки, заполненные оксидами

Таблица 2. Содержание редкоземельных элементов (г/т) в железомарганцевых образованиях Японского моря

Элемент	Влк. Медведева	Возвышенность Южное Ямато
	(1471)	(7778)
La	8.17	7.50
Ce	5.95	3.15
Pr	1.32	1.06
Nd	5.67	4.71
Sm	1.21	0.92
Eu	0.286	0.236
Gd	1.55	1.80
Tb	0.25	0.34
Dy	1.59	2.65
Ho	0.35	0.69
Er	1.00	2.43
Tm	0.14	0.36
Yb	1.02	2.45
Lu	0.15	0.41

Примечание. Определение содержаний редкоземельных элементов выполнено методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на спектрометре Agilent 7500с (Agilent Technologies, США) в лаборатории аналитической химии ДВГИ ДВО РАН, аналитики М.Г. Блохин, Н.В. Зарубина.

редкоземельных элементов. Позже все это было перекрыто кремнистыми отложениями (см. рис. 2, б; табл. 3, уч. 7, 8). На некоторых участках марганцевая матрица значительно обогащена хлором или фтором (см. табл. 3, уч. 2, 7). Среди кремнистых отложений также наблюдается определенная этапность: железокремнистые отложения первичны по отношению к кремнистым (см. рис. 2, г; табл. 3, уч. 6, 8). В корках, поднятых при драгировании другого склона влк. Медведева (ст. 1343, 1344), отложения марганца вторичны по отношению к кремнистым, они выполняют трещины в железокремнистой матрице. Иногда эти трещины заполнены карбонатом, более поздним, чем марганец. Марганцевые и железомарганцевые гидроксиды также образуют дендритовые выделения в кремнистой матрице. Вариации химического состава матрицы рудных корок влк. Медведева указывают на пульсирующий характер поступления гидротермального флюида, а также изменение его состава во времени и, возможно, в пространстве.

Корки на возвышенности хр. Южное Ямато образованы марганцевыми и марганцево-кремнистыми отложениями с различным содержанием железа и алюминия. Первичны были отложения марганцево-кремнистого состава с

Таблица 3. Химический состав (мас. %) матрицы железомарганцевых корок Японского моря

Но- мер зерна	Mn	Fe	Si	O	Na	Mg	Al	K	Ca	Ti	S	F	Cl	Ni	Cr	Ba	Сумма
Влк. Медведева																	
1	44.01	1.03	—	28.73	1.60	2.06	—	1.19	0.47	—	—	—	—	—	—	—	79.08
2	15.94	12.59	2.53	24.11	0.52	3.15	2.28	0.22	1.31	0.17	0.27	—	1.02	0.51	—	—	64.63
3	—	20.98	22.59	35.10	1.07	2.03	—	3.24	0.41	—	—	—	0.36	—	—	—	89.29
4	45.66	0.87	0.33	27.13	1.47	2.29	—	1.10	0.54	—	—	—	0.30	—	—	0.40	80.25
5	0.89	2.55	45.59	53.61	0.24	0.22	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.55	103.10
6	—	21.30	23.42	30.18	0.72	1.91	—	1.75	—	—	—	—	—	—	—	—	79.28
7	39.00	—	—	20.24	1.69	1.82	0.38	1.08	0.54	0.21	—	1.13	0.51	—	—	—	66.60
8	—	—	44.87	46.70	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	91.57
Возвышенность Южное Ямато																	
9	49.29	0.53	—	32.68	1.51	1.91	—	1.18	0.57	—	—	—	0.37	—	—	1.57	89.62
10	37.62	1.81	4.37	25.46	1.28	2.13	1.36	1.03	0.57	—	—	—	0.55	—	—	1.35	77.53
11	29.42	3.35	11.68	40.39	1.41	2.47	4.54	1.54	0.47	0.30	—	—	0.68	—	0.74	1.91	98.89
Влк. Беляевского																	
12	42.40	1.94	2.59	32.10	1.80	2.03	0.57	1.23	0.47	0.39	—	—	0.47	—	—	—	85.98
13	41.40	2.53	2.12	27.60	1.62	1.54	0.32	0.87	0.71	—	—	—	0.37	—	—	1.91	81.04
14	46.00	—	—	25.00	1.27	1.36	—	1.03	0.53	—	—	—	0.30	—	—	2.59	78.13
Хр. Галагана, верхняя часть																	
15	33.74	—	3.33	31.31	1.40	5.22	3.06	0.89	0.88	—	—	—	0.91	1.68	—	—	83.23
16	37.37	1.58	4.05	35.47	0.95	6.30	6.68	0.18	0.86	0.45	—	6.01	0.29	—	—	—	100.36
Хр. Галагана, нижняя часть																	
17	—	68.00	0.40	26.69	—	—	0.42	—	—	—	—	—	—	—	—	—	95.52
18	0.29	52.26	2.13	20.04	0.76	0.46	0.23	—	0.38	—	14.78	—	1.02	—	—	—	92.36

высоким содержанием Al и Fe. Затем содержание этих элементов уменьшалось и последними отложились гидроксиды Mn (см. рис. 2, *д*; табл. 3).

В рудных корках влк. Беляевского выделяются участки марганцевого, иногда с примесью железа и кремния, и железокремнистого составов (см. рис. 2, *жс*; табл. 3). Отложения марганца более поздние по отношению к железокремнистым.

В рудных корках хр. Галагана изучался верхний марганцевый и нижний ожелезненный слои. В верхней части корки обнаружены участки в основном марганцевого состава, часто с примесью железа и кремния (см. табл. 3, уч. 15, 16). В нижней бурой части корки среди породообразующих минералов встречаются участки преимущественно железокремнистого состава, реже — образованные сульфатами или гидроксидами железа, часто с примесью серы (см. табл. 3, уч. 17, 18).

Во всех изученных корках подводных возвышенностей Японского моря в матрицах отмечается присутствие натрия, магния, калия, кальция, часто алюминия, бария и хлора, изредка фтора и серы. Также обнаружено значительное количество участков с волокнистым органическим веществом, напоминающим бактериальные маты (см. рис. 2, *жс*).

Формы нахождения редкоземельных элементов в железомарганцевых корках. Зерна редкоземельных элементов встречаются в матрицах разного состава: марганцевой, кремнистой, железокремнистой (рис. 3). Размер их не превышает 10 мкм. Наиболее обогащены ими корки влк. Медведева, где они встречаются в марганцевой (см. рис. 3, *б*) и кремнистой (см. рис. 3, *а*) матрицах, а также вместе с баритом заполняют трещины в марганцевой матрице. По химическому составу они представлены оксидами лантаноидов (табл. 4).

Многочисленные зерна РЗЭ аналогичного состава были выявлены и в рудных корках, поднятых со склона наложенной постройки, расположенной на северо-восточной части хр. Южное Ямато (см. табл. 4; рис. 3, *з*). В корках возвышенности Беляевского и хр. Галагана в верхней марганцевой и нижней ожелезненной частях корки также обнаружены зерна оксидов лантаноидов, но они значительно меньше по размеру (первые микрометры) и содержание их незначительно (см. табл. 4; рис. 2, *з*; рис. 3, *д*, *е*).

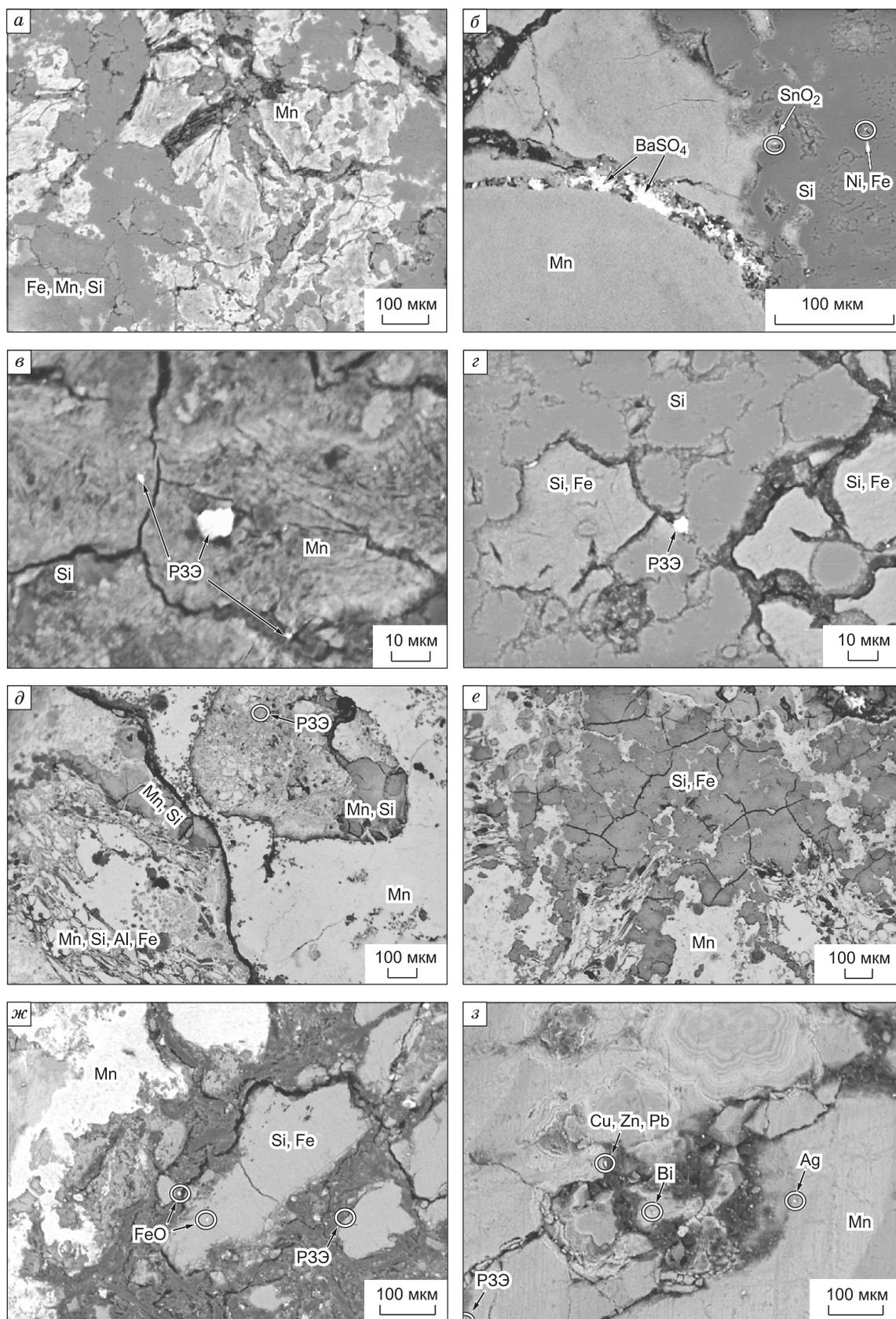


Рис. 2. Микростроение железомарганцевых корок Японского моря.

(а, б — влк. Медведева; в, г — возвышенность Южное Ямато; ж — влк. Беляевского; з — хр. Галагана) и формы выделения в них редкоземельных элементов (в, г — влк. Медведева). Вид в отраженных электронах.

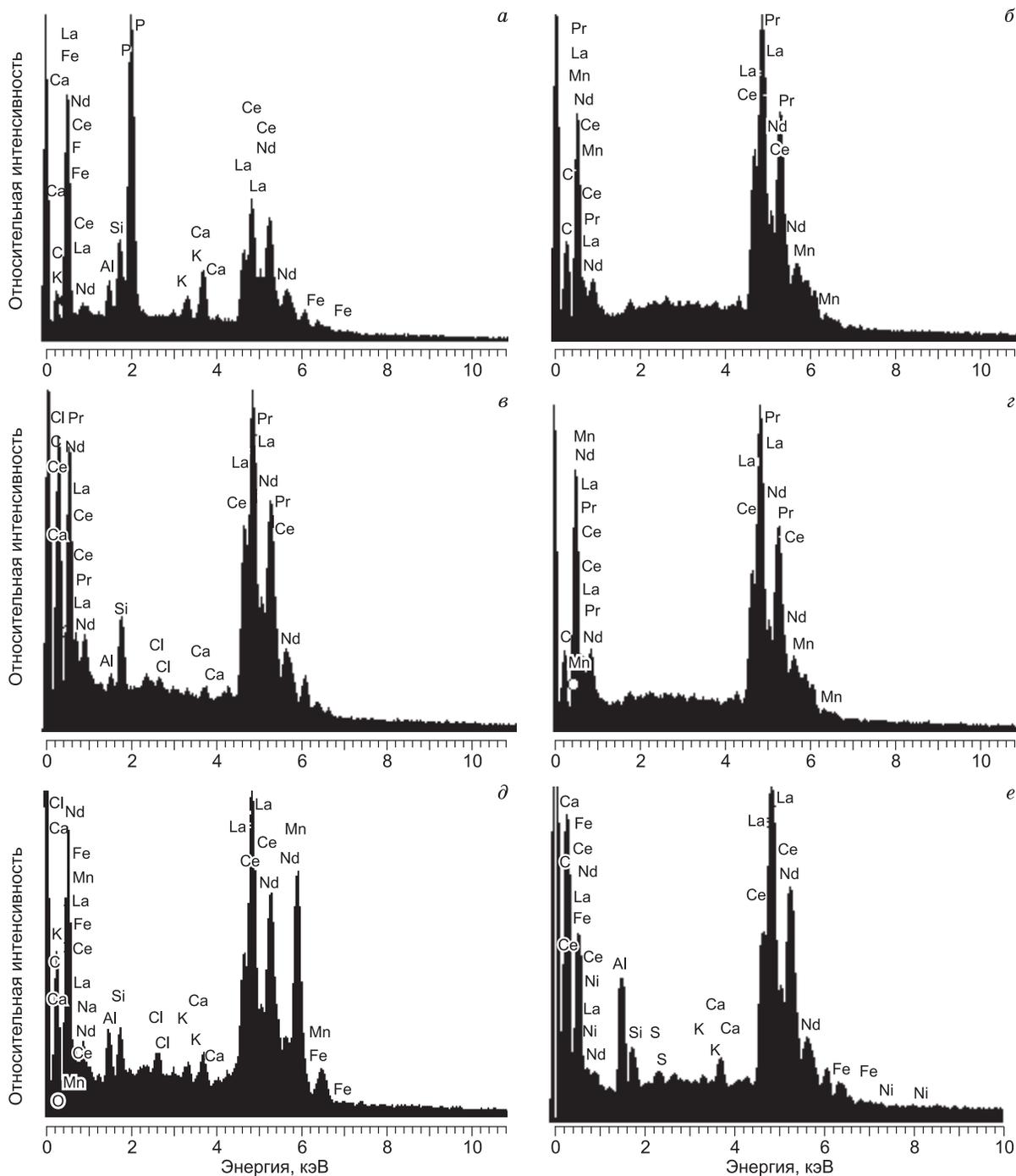


Рис. 3. Энергодисперсионные спектры редкоземельных элементов в ЖМО Японского моря.

a—в — влк. Медведева (*a, б* — корки, *в* — базальты); *г* — возвышенность Южное Ямато; *д* — влк. Беляевского; *е* — хр. Галагана.

При изучении аншлифов измененных базальтов влк. Медведева (ст. 1471) были выявлены многочисленные включения мелких зерен РЗЭ (см. рис. 3, *в*). Химический состав этих зерен аналогичен составу зерен РЗЭ в железомарганцевых корках этого вулкана (см. табл. 4), что с большой вероятностью указывает на один и тот же источник этих элементов.

Образование железомарганцевых корок на подводных вулканах может происходить несколькими путями. Гидроксиды железа и марганца осаждаются при излиянии рудоносных гидротермальных растворов в кальдере вулкана или на его склонах, а также при разрушении гидротермального плюма. В то же время образование рудных корок может происходить при диффузном просачивании гидротермаль-

Таблица 4. Химический состав соединений редкоземельных элементов (%) в железомарганцевых корках подводных вулканов Японского моря

Но- мер зерна	La	Ce	Nd	Pr	F	Mn	Fe	Si	O	Na	Mg	Al	Cl	K	Ca	Ti	Cr	Ni	S	Ba	Сумма
Влк. Медведева																					
1	20.81	38.98	10.11	3.99	—	2.42	—	—	15.50	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	91.81
2	16.05	32.05	7.15	—	—	1.93	0.75	0.47	23.62	—	—	0.44	—	—	0.19	—	—	—	—	—	82.64
3	19.15	34.30	5.52	1.54	—	—	1.21	3.73	15.38	—	—	—	—	—	—	—	—	0.08	—	—	80.90
4	17.11	31.94	6.43	—	—	—	0.72	2.77	13.26	—	0.49	0.52	—	—	0.40	—	—	—	0.26	—	73.89
Возвышенность Южное Ямато																					
5	19.42	38.95	8.25	—	—	2.36	—	—	19.33	—	—	—	—	—	—	—	—	0.26	—	—	88.56
6	19.28	42.71	8.03	3.61	—	2.29	—	—	18.19	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	94.12
7	21.49	34.95	7.11	—	—	5.05	—	0.46	19.35	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	88.41
8	22.07	37.46	7.14	2.76	0.57	3.84	—	0.60	17.69	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	92.13
9	20.28	37.42	7.65	3.39	—	3.41	—	0.87	19.28	—	—	0.32	—	0.21	—	—	—	—	—	—	92.84
Влк. Беляевского																					
10	19.64	39.79	8.21	—	—	3.03	—	—	18.87	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	89.53
11	9.97	17.89	1.89	—	0.74	—	6.19	9.56	14.96	0.52	0.94	1.04	—	0.70	0.41	—	—	0.12	—	—	64.93
Хр. Галагана, верхняя часть																					
12	13.94	23.76	6.27	2.78	—	2.70	24.20	0.32	20.94	—	—	0.28	—	—	—	—	—	—	—	—	95.14
Хр. Галагана, нижняя часть																					
13	14.38	26.04	5.66	—	—	—	0.86	0.78	9.59	—	—	3.16	—	0.18	0.50	—	—	—	0.25	—	61.77
Базальты влк. Медведева																					
14	17.74	37.93	7.98	3.45	—	—	—	2.02	18.79	—	—	0.65	0.34	—	0.30	—	—	—	—	—	89.20
15	16.99	42.41	9.51	4.27	—	—	0.55	4.72	21.41	—	—	3.74	—	—	1.33	—	—	—	—	—	105.04
16	17.29	38.52	8.87	3.21	—	—	0.42	1.59	16.49	—	—	0.38	0.22	—	0.53	—	—	—	—	—	87.51

Примечание. Из-за очень малых размеров зерен при микрозондовом анализе частично захватывается окружающая матрица.

ных растворов по трещинам или ослабленным зонам в вулканических породах и последующей цементацией железомарганцевыми гидроксидами вулканокластического материала на склонах вулкана. Этот процесс описан на активных в настоящее время подводных вулканах Филиппинского моря [Usui, Nishitani, 1992; Hein et al., 2008].

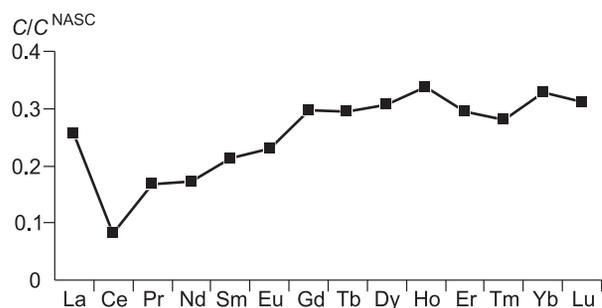
Природные кислые воды активных вулканических областей, в частности Курильских островов, характеризуются высокими концентрациями многих микроэлементов, в том числе и редкоземельных [Чудаев, 2003; Чудаева, Чудаев, 2010]. Исследователи показывают, что «в кислых водах нет универсальной картины распределения РЗЭ, что обусловлено и интенсивной переработкой вмещающих пород термальными водами, и притоком глубинного вещества с разным соотношением групп РЗЭ в районах вулканической активности» [Чудаева, Чудаев, 2010, с. 101].

График содержания редкоземельных элементов в валовой корке влк. Медведева, нормализованный на сланец NASC (см. рис. 4) (гл. отбора 1570 м), аналогичен графику растворенных РЗЭ в глубинных океанических водах [Piergras et al., 1992]: отмечается значительная отрицательная цериевая аномалия и небольшие положительные аномалии гадолиния и гольмия. Величина цериевой аномалии, рассчитанная по формуле:

$$Ce_{an} = Ce/Ce^{NASC} / (1/2 La/La^{NASC} + 1/2 Nd/Nd^{NASC}),$$

составляет для рудной корки влк. Медведева 0.45, в то время как ее значения для океанской воды при глубине более 1000 м в Тихом океане варьируют от 0.02 до 0.37 при среднем значении 0.10 [Дубинин, 2006]. Это связано с наличием минеральных фаз легких РЗЭ в рудных корках Японского моря. Отрицательные аномалии Ce в железомарганцевых корках указывают на быстрое осаждение оксидов марганца [Kuhn et al., 1998; Hein et al., 2008].

Рис. 4. Содержания редкоземельных элементов в железомарганцевой корке влк. Медведева (ст. 1471), нормализованные на северо-американский сланец.



Образование железомарганцевых корок на подводных вулканических возвышенностях Японского моря связано с гидротермально-осадочным процессом [Скорнякова и др., 1987; Астахова, Введенская, 2003; Михайлик, 2009]. Поэтом наиболее вероятным источником РЗЭ являются постмагматические газогидротермальные металлоносные растворы. Под воздействием этих растворов происходит образование минеральных фаз РЗЭ как в вулканиках, так в железомарганцевых корках на поверхности этих пород. К такому же выводу пришли исследователи, изучавшие редкоземельные минералы в корках и базальтах Магеллановых гор [Торохов, Мельников, 2009, с. 94]. Они считают, что «накопление редкоземельных минералов в корках представляется как результат первичного накопления в результате гидротермальных процессов, так и более позднего разрушения коренных базальтов, с последующим переносом их в массу осадка по склонам гайотов и накоплением в интерстициальных пространствах корок». Свои выводы они подтверждают данными по изотопным отношениям неодима в рудной корке и базальте Магеллановых гор, подчеркивая, что «они более соответствуют друг другу и существенно отличаются от морской воды» [Торохов, Мельников, 2009].

ВЫВОДЫ

Детальное изучение аншлифов железомарганцевых корок подводных возвышенностей Японского моря с помощью микрозондового анализатора JXA 8100 показало, что:

1. РЗЭ в этих корках не сорбируются гидроксидами железа и марганца, а образуют самостоятельные минеральные фазы, химический состав которых Ln_2O_3 , где лантаниды представлены лантаном-церием-празеодимом-неодимом или лантаном-церием-неодимом, значительно реже лантаном-церием и лантаном-церием-празеодимом.

2. Особенности распределения и одинаковый химический состав зерен РЗЭ в марганцевой и железной частях корки хр. Галагана, в рудных корках и базальтах влк. Медведева указывает на один и тот же источник РЗЭ в железомарганцевых корках и вулканиках Японского моря.

3. Источником редкоземельных элементов являются поствулканические газогидротермальные металлоносные растворы. Под воздействием этих растворов происходит образование минеральных фаз РЗЭ как в вулканиках, так в железомарганцевых корках на поверхности этих пород.

Авторы выражают благодарность сотрудникам лаборатории рентгеновских методов ДВГИ ДВО РАН А.А. Карабцову и Г.Б. Молчановой за помощь в проведении аналитических исследований.

Работа выполнена при поддержке ФЦП «Мировой океан» и гранта ДВО РАН (№ 09-И-УО-07-001).

ЛИТЕРАТУРА

Астахова Н.В. Благородные, редкоземельные и цветные металлы в железомарганцевых корках подводных вулканов Японского моря // Докл. РАН, 2008, т. 422, № 4, с. 522—527.

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.

Астахова Н.В., Саттарова В.В. Геохимия железомарганцевых образований центральной части Охотского моря // Вулканология и сейсмология, 2005, № 3, с. 29—33.

Берсенева И.И., Берсенева Ю.И., Ващенко Н.Г., Леликов Е.П., Сигова К.И., Съедин В.Т., Терехов Е.П., Ткалич О.А., Шастина В.В. Некоторые вопросы геологического строения дна Японского моря (по материалам 24-го рейса НИС «Первенец») // Геологические исследования в окраинных морях северо-западной части Тихого океана. Владивосток, Изд-во ДВНЦ АН СССР, 1977, с. 13—24.

Геология дна Японского моря. Владивосток, 1987, 140 с.

Горшков А.И., Березовская В.В., Батурин Г.Н., Сивцов А.В. Природа железомарганцевых корок с подводных гор Японского моря // Океанология, 1992, т. 32, № 3, с. 542—549.

Дубинин А.В. Геохимия редкоземельных элементов в океане. М., Наука, 2006, 360 с.

Леликов Е.П., Емельянова Т.А. Вулканогенные комплексы Охотского и Японского морей (сравнительный анализ) // *Океанология*, 2007, т. 47, № 2, с. 294—303.

Михайлик П.Е. Состав, строение и условия формирования железомарганцевых корок Японского и Охотского морей: Автореф. дис. ... к.г.-м.н. Владивосток, 2009, 23 с.

Свининников А.И., Съедин В.Т. Физические свойства пород кайнозойских вулканогенных комплексов Японского моря // *Тихоокеанская геология*, 1984, № 3, с. 7—15.

Скорнякова Н.С., Батулин 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.

Съедин В.Т. Формационно-геохимические типы кайнозойских базальтоидов Японского моря // *Докл. АН СССР*, 1987, т. 296, № 6, с. 1441—1447.

Торохов М.П., Мельников М.Е. Редкоземельные минеральные фазы из метаосадков, базальтов и железомарганцевых корок Тихого океана // *Горный журнал*, 2009, № 3, с. 93—95.

Чудаев О.В. Состав и условия образования современных гидротермальных систем Дальнего Востока России. Владивосток, Дальнаука, 2003, 216 с.

Чудаева В.А., Чудаев О.В. Поведение редкоземельных элементов в условиях смешения вод разных типов (о. Кунашир, Курильские о-ва) // *Тихоокеанская геология*, 2010, т. 29, № 2, с. 97—111.

Hein J.R., Schulz M.S., Dunham R.E., Stern R.J., Bloomer S.H. Diffuse flow hydrothermal manganese mineralization along the active Mariana and southern Izu-Bonin arc system, western Pacific // *J. Geoph. Res.*, 2008, v. 113, B08S14, doi: 10.1029/2007JB005432.

Kuhn T., Bau M., Blum N., Halbach P. Origin of negative Ce anomalies in mixed hydrothermal-hydrogenetic Fe-Mn crusts from the Central Indian Ridge // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1998, v. 163, p. 207—220.

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

Usui A., Nishimura A. Submersible observations of hydrothermal manganese deposits on the Kaikata Seamount, Izu-Ogasawara (Bonin) Arc // *Marin. Geol.*, 1992, v. 106, p. 203—216.

*Рекомендована к печати 31 мая 2011 г.
В.Н. Шаратовым*

*Поступила в редакцию
1 февраля 2011 г.*