Геология и геофизика, 2021, т. 62, № 9, с. 1309—1326

УДК 553.078:553.065(265.3)

ГЕНЕЗИС И ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ Nd ЖЕЛЕЗОМАРГАНЦЕВЫХ ОБРАЗОВАНИЙ ОХОТСКОГО МОРЯ И КУРИЛЬСКОЙ ОСТРОВНОЙ ДУГИ

П.Е. Михайлик[1], И.А. Вишневская[2,3,4], Е.В. Михайлик[1], М.Г. Блохин[1], М.В. Червяковская[4], В.А. Рашидов[5], С. Жэнь[6]

[1]Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, 690022, Владивосток, просп. 100-летия Владивостока, 159, Россия

[2]Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, 119991, Москва, ул. Косыгина, 19, Россия

[3]Новосибирский государственный университет, 630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 1, Россия

[4]Институт геологии и геохимии им. А.Н. Заварицкого УРО РАН, 620016, Екатеринбург, ул. Академика Вонсовского, 15, Россия

[5]Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, 683006, Петропавловск-Камчатский, бульвар Пийпа, 9, Россия

[6]First Institute of Oceanography, State Oceanic Administration, 6 Xianxialing Road, Qingdao 266061, China

Проведены исследования изотопного состава неодима железомарганцевых образований (ЖМО) центральной части Охотского моря и Курильской островной дуги. Результаты показали неоднородность изотопного состава Nd образцов диагенетических ЖМО в котловине Дерюгина. Положительные значения ε_{Nd} здесь могут являться как результатом привноса терригенной примеси, так и быть следствием диффузной эндогенной подпитки. Образцы, отобранные с подводного хр. Зонне, отражают величину ε_{Nd} морской воды (–3.2). Значение ε_{Nd} гидрогенной корки Вулкана 7.14 составляет –3.4, что соответствует величине этого показателя для тихоокеанских вод. В ЖМО Вулкана 5.5 ε_{Nd} = –2.0. Такое повышение изотопного состава неодима может быть следствием умеренного разбавления морской водой гидротермального флюида, а также свидетельствовать о наличии в пробе обломков вулканитов. Наибольшее значение ε_{Nd} (+4.4) установлено для вулканокластического песчаника, пропитанного гидроксидами Fe и Mn, такая величина ε_{Nd} отражает смешение вулканомиктового материала с гидротермальным.

Железомарганцевые образования, изотопный состав неодима, генезис, Курильская островная дуга, Охотское море

GENESIS AND ND ISOTOPE COMPOSITION OF FERROMANGANESE DEPOSITS OF THE SEA OF OKHOTSK AND THE KURIL ISLAND ARC

P.E. Mikhailik, I.A. Vishnevskaya, E.V. Mikhailik, M.G. Blokhin, M.V. Chervyakovskaya, V.A. Rashidov, and Xiangwen Ren

The Nd isotope composition of ferromanganese deposits (FMD) from the central part of the Sea of Okhotsk and the Kuril island arc has been studied. The results showed that diagenetic samples from the Deryugin Basin have a heterogeneous Nd isotope composition. The positive ε_{Nd} values here might be both due to the input of a terrigenous impurity and due to diffuse endogenous element supply. The FMD samples from the Sonne underwater ridge show a ε_{Nd} value specific to seawater (–3.2). The ε_{Nd} value of hydrogenetic FMD from Volcano 7.14 is –3.4, which corresponds to the ε_{Nd} value of the Pacific water. The FMD samples from Volcano 5.5 are characterized by ε_{Nd} = –2.0. The higher ε_{Nd} value might be due to a moderate dilution of the hydrothermal fluid by seawater and might also indicate the presence of volcanic fragments in the FMD samples. The highest ε_{Nd} value (+4.4) has been established for volcaniclastic sandstone saturated with Fe and Mn hydroxides. It points to a mixing of volcanomictic and hydrothermal materials.

Ferromanganese deposits, Nd isotope composition, genesis, Kuril island arc, Sea of Okhotsk

ВВЕДЕНИЕ

Железомарганцевые образования (ЖМО) привлекают к себе внимание не только как перспективное сырье на Mn, Co и другие стратегические металлы, но и как «архив», фиксирующий кайнозойскую историю развития Земли [Hein et al., 1993; Koschinsky et al., 1996; Frank et al., 1999; van de Flierdt et al., 2003; Claude et al., 2005; Ito, Komuro, 2006; Usui et al., 2007; Nielsen et al., 2009; Horner et al., 2010]. Предыдущими исследованиями было показано, что ЖМО отражают эволюцию водных масс Мирового океана [Jones et al., 2008; Siddall et al., 2008], маркируют ледниковые/межледниковые периоды [Burton, Vance, 2000; Piotrowski et al., 2005; Roberts et al., 2010], «записывают» вариацию интенсивности постав-

© П.Е. Михайлик✉, И.А. Вишневская, Е.В. Михайлик, М.Г. Блохин, М.В. Червяковская, В.А. Рашидов, С. Жэнь, 2021

✉e-mail: mikhailik@fegi.ru

DOI: 10.15372/GiG2020146

ки вулканогенного, эолового и космогенного вещества в океаны [Frank, 2002; Jeandel et al., 2007]. Все эти результаты были получены благодаря изучению изотопного состава ЖМО, в частности неодима [van de Flierdt et al., 2006; Gutjahr et al., 2007].

Радиогенный ^{143}Nd образуется при распаде радиоактивного ^{147}Sm, что приводит к изменениям изотопного отношения $^{143}Nd/^{144}Nd$ в горных породах разного генезиса. Однако, в связи с большим периодом полураспада ^{147}Sm, разница в изотопном составе Nd разных горных пород и вод довольно невелика, поэтому используется показатель ε_{Nd}. Его величина вычисляется относительно однородного хондритового резервуара (CHUR), для достаточно молодых пород используют следующее уравнение:

$$\varepsilon_{Nd}(0)=\left(\frac{\left(\frac{^{143}Nd}{^{144}Nd}\right)}{\left(\frac{^{143}Nd}{^{144}Nd}\right)_{CHUR}}-1\right)\cdot 10000,$$

где $^{143}Nd/^{144}Nd$ — изотопный состав Nd в природном образце, $(^{143}Nd/^{144}Nd)_{CHUR}$ — в однородном хондритовом резервуаре в настоящий момент, которое равно 0.512638 [Jacobsen, Wasserburg, 1980]. Величина ε_{Nd} на Земле гетерогенна и изменяется в пределах от –56 (древние гранитные массивы) до +12 (современные базальты срединно-океанических хребтов) [Jeandel et al., 2007]. В морской воде неодим в основном присутствует в растворенной форме (90—95 % [Jeandel et al., 1995, 2007]).

Было показано, что гидротермальный источник неодима (содержание Nd в гидротермальном флюиде в 500—800 раз больше, чем в окружающей морской воде) не вносит значительного вклада в общую его концентрацию в морской воде, так как он извлекается гидротермальными минералами, формирующимися в непосредственной близости от устья гидротермы [German et al., 1990; Halliday et al., 1992]. Время пребывания его в гидротермальной системе составляет меньше одного года [Halliday et al., 1992].

Изучение медленнорастущих (1—10 мм/млн лет [Manheim, Lane-Bostwick, 1988]) железомарганцевых корок [van de Flierdt et al., 2006] и конкреций (ЖМК) [Albarede et al., 1997] показало, что они отражают изотопный состав неодима придонных вод, которые являются источником вещества для их формирования. Однако исследование этих образований позволяет проследить рудоформирующую систему с разрешением в несколько миллионов лет. Более крупномасштабные вариации ε_{Nd} нашли свое отражение в гидротермальных образованиях, скорость накопления которых в 1000 раз больше [Clauer et al., 1984]. Было показано, что гидротермальные железомарганцевые корки Атлантического океана, как и гидрогенные, наследуют изотопный состав придонной морской воды со средним значением $\varepsilon_{Nd} = -12$. Однако незначительное присутствие гидротермальной составляющей способно резко повысить величину ε_{Nd} до –2, что отражает процентное содержание гидротермального флюида (0.29 %) и морской воды (99.71 %) в гидротермальных корках срединно-атлантического хребта [Mills et al., 2001].

Железомарганцевые образования задуговых бассейнов формируются в условиях интенсивной поставки терригенного вещества в среду седиментации. При интерпретации данных валового вещественного состава с целью определения генезиса этих образований могут возникнуть сложности. Наши предыдущие исследования показывают, что генетические критерии, разработанные для ЖМО открытой части океана, могут интерпретироваться ошибочно для ЖМО задуговых бассейнов [Михайлик и др., 2012]. Для уточнения источника поступления вещества, формирующего ЖМО Охотского моря, нами были изучены не только их химический и минеральный составы, но и изотопные характеристики неодима.

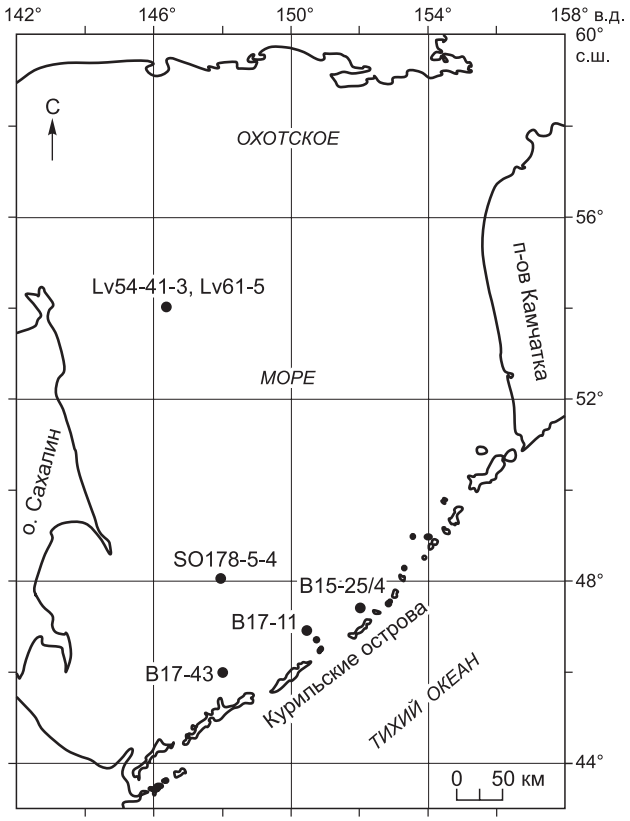
МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ

В Охотском море ЖМО приурочены в основном к подводным вулканическим возвышенностям Курильской островной дуги [Успенская и др., 1989; Glasby et al., 2006; Аникеева и др., 2008; Дубинин и др., 2008; Батурин и др., 2012]. Они известны в центральной части моря, залегающие в пределах банки Кашеварова, возвышенности Академии наук СССР, трога Кашеварова и хр. Зонне, а также в глубоководных котловинах Дерюгина и Курильская [Штеренберг и др., 1987; Деркачев и др., 2002; Астахова, Саттарова, 2005; Михайлик и др., 2009; Иванова и др., 2019]. В связи с этим нами были выбраны образцы ЖМО с различных морфоструктурных элементов дна Охотского моря: 1 — ЖМО глубоководных котловин; 2 — ЖМО подводных гор и вулканов центральной части моря; 3 — ЖМО подводных вулканов Курильской островной дуги.

Отбор образцов ЖМО каждой группы для последующего изучения изотопного состава Nd осуществлялся на основе банка данных минерального и химического состава ЖМО, полученных нами ранее (собственные неопубликованные данные). Пробы ЖМО Курильской островной дуги представлены образцами с максимальным и минимальным, а также медианным значением суммы редкоземельных

Рис. 1. Места отбора проб:

Lv54-41-3, Lv61-5 — котловина Дерюгина; SO178-5-4 — хр. Зонне; B17-43 — Вулкан 7.14; B17-11 — влк. Обручева; B15-25/4 — Вулкан 5.5.



элементов (∑РЗЭ). Образцы глубоководной котловины Дерюгина представлены как кольцеобразными конкрециями (КК), которые в виде поясков оксигидроксидов железа и марганца оконтуривают обломочный материал различного состава и размера, так и маломощными корками, формирующимися на верхней поверхности псефитового материала ледового разноса. Железомарганцевые корки хр. Зонне были выбраны как эталонные гидрогенные образования Охотского моря [Иванова и др., 2019]. Детально вещественный состав образцов будет рассмотрен в соответствующих разделах.

Материалом для исследования послужили шесть образцов ЖМО (табл. 1, рис. 1), отобранных в рейсах научно-исследовательских судов «Академик М.А. Лаврентьев» (Lv54, Lv61), «Вулканолог» (B15, B17) и «Зонне» (SO178). В рейсах «Lv54» и «Lv61» визуализация геологических условий формирования КК в котловине Дерюгина (район Баритовых холмов) выполнялась с помощью телеуправляемого необитаемого подводного аппарата (ТНПА) «Comanche», а их пробоотбор производился дночерпателем «Океан-25». В рейсах B15, B17 и SO178 отбор ЖМО с подводных вулканов выполнялся драгированием.

Образцы ЖМО Баритовых гор на станции Lv54-41-3 (далее Lv54) представлены в виде колец, сложенных черным рудным веществом, обрастающим по периметру гальку ледового разноса (рис. 2, *а*). Рыхлое железомарганцевое вещество толщиной около 5 мм обр. Lv61-5 (далее Lv61) обрастает сверху окатанный обломок размером около 7 см (см. рис. 2, *б*). ЖМО Курильской островной дуги имеют иное строение. В образцах B15-25/4 и B17-43 наблюдаются плотные корковые разности без субстрата (см. рис. 2, *в*, *г*). В строении ЖМО подводного Вулкана 7.14 (B17-43) на боковой поверхности темного цвета выделяются рыжие прослои и пятна (см. рис. 2, *г*), по-видимому, сложенные железистыми оксигидроксидами. Образец, драгированный в пределах северного борта Курильской котловины с подводного вулкана Обручева (B17-11), представлен уплощенной пластиной толщиной около 2 см слаболитифицированной породы темно-серого цвета (см. рис. 2, *д*). ЖМО хр. Зонне представлены светло-коричневой коркой, поднятой без субстрата, толщиной около 4 см.

Для изучения валового минерального и химического, а также изотопного составов неодима отбирали пробу железомарганцевого вещества без субстрата массой 2 г из верхнего слоя ЖМО. Ее истирали в яшмовой ступке до состояния пудры.

Минеральный состав ЖМО изучен методом порошковой дифрактометрии на рентгеновском дифрактометре MiniFlex II (Rigaku Corporation, Япония). Рентгенофазовый анализ был проведен с исполь-

Таблица 1. **Координаты, глубина и место отбора проб ЖМО**

№ образца	Координаты		Глубина, м	Рейс, год	Местоположение
	с.ш.	в.д.			
Lv54-41-3	54°00.396′	146°25.551′	1437	Lv54, 2011	Баритовые холмы
Lv61-5	54°00.617′	146°25.467′	1450	Lv61, 2013	»
B15-25/4	47°20.8′	152°05.6′	960-1250	B15, 1982	Вулкан 5.5
B17-43	46° 01.0′	147° 56.2′	1650-1500	B17, 1983	Вулкан 7.14
B17-11	47°07.3′	150°28.9′	1240-1140	»	влк. Обручева
SO178-5-4	47°54.02′	147°49.11′	2346-2201	SO178, 2004	хр. Зонне, Вулкан 1

Рис. 2. Внешний вид образцов железомарганцевых образований:

а — Lv54; *б* — Lv61; *в* — B15-25/4; *г* — B17-43; *д* — B17-11; *е* — SO178-5-4.

зованием CuK_α излучения. Напряжение на рентгеновской трубке 30 кВ, ток трубки 15 мА. Непрерывная скорость сканирования составляла 1º 2Θ/мин. Диапазон сканирования по углу 2Θ от 2.5 до 60°. На приборе также установлен никелевый селективно-поглощающий фильтр для подавления линий K_β. Оценка качественного фазового состава была проведена с использованием базы данных ICDD 2010.

Валовой химический состав изучался рядом методов: с помощью ИСП-АЭС определяли концентрации Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, P, методом ИСП-МС — концентрации Li, Be, Sc, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Cd, Cs, Ba, REE, Hf, Ta, W, Tl, Pb, Th, U; определение содержания Si выполнено гравиметрическим методом.

Методом ИСП-АЭС измерения выполнены на спектрометре iCAP6500 Duo (Thermo Scientific, USA). Для градуировки прибора применяли многоэлементный сертифицированный раствор ICP Multi-Element Standard IV (Merck, Германия). ИСП-МС анализ осуществлялся на квадрупольном масс-спектрометре Agilent 7700x (Agilent Technologies, Япония). Серию градуировочных растворов для ИСП-МС готовили весовым методом из многоэлементных стандартных растворов определяемых ионов.

Использовали Multi-Element Calibration Standard 1 (№ 8500-6944), Multi-Element Calibration Standard 2A (№ 8500-6940), Multi-Element Calibration Standard 3 (№ 8500-6948) и Multi-Element Calibration Standard 4 (№ 8500-6942) (Agilent Technologies, Япония). Оценка и контроль качества результатов анализа проб осуществлялись по стандартным образцам состава железомарганцевой конкреции: ООПЕ 601 (ГСО 5373-90) и ООПЕ 602 (ГСО 5374-90).

Для выполнения масс-спектрометрического анализа истертый материал исследуемых проб предварительно высушивали при 105—110 °С до постоянного веса. Высушенные пробы хранились в эксикаторе. Навески проб составляли 30 мг. Разложение проводили в платиновых чашках смесью концентрированных кислот HF, HNO_3, $HClO_4$ («suprapure», Merck), кислоты приливали в отношении 3:5:1 мл, растворы упаривали при температуре 150—160° С до влажных солей. Повторно проводили обработку HNO_3 и $HClO_4$ в отношении 1:0.5 мл. Оксид марганца (IV), выделяющийся в процессе пробоподготовки, восстанавливали 26 %-м раствором HNO_3 с добавлением 35 %-го раствора H_2O_2 («suprapure», Merck) при нагревании.

Выбранный способ пробоподготовки позволяет выполнить измерения концентраций как макрокомпонентов, так и микрокомпонентов из одного раствора.

Устранение возможных полиатомных наложений выполнялось за счет аппаратного оформления процесса анализа. Так, при использовании квадрупольного масс-спектрометра Agilent 7700x применялась столкновительная гелиевая ячейка, дающая возможность снизить интерференции на определяемых массах изотопов. Погрешность определения содержания микроэлементов не превышала 10—15 %, что хорошо согласуется с требованиями к измерению содержания элементов на таком уровне [Кузнецова, Зарубина, 2004]. При анализе проб методом ИСП-АЭС контроль правильности и точности анализа осуществлялся при помощи стандартных образцов состава железомарганцевой конкреции. Существенных аналитических проблем при этом выявлено не было.

Изотопный состав Sm и Nd определяли методом изотопного разбавления. Массу навески пробы из каждого образца рассчитывали из необходимого количества элемента в источнике ионов масс-спектрометра (300 нг Nd). Таким образом, вес каждой пробы составлял от 20 до 100 мг. Предварительно переведенные в хлоридную форму и высушенные пробы ЖМО взвешивали, к ним добавляли смешанный трассер $^{149}Sm+^{150}Nd$ и 2 мл 6N HCl. Смесь гомогенизировали и высушивали. Сухой остаток растворяли в 0.6 мл 2N HCl. Выделение проводилось методом ступенчатого элюирования: в 2N HCl извлекались породообразующие элементы, далее раствор меняли на 3.7 N HCl для выделения суммы редкоземельных элементов на катионите Dowex AG W50x8 (200—400 меш). Извлечение Nd и Sm из порции элюата суммы редкоземельных элементов проводили на колонках, заполненных Eichrom Ln. spec, со ступенчатым элюированием 0.15N, 0.30N HCl (выход Nd) и 0.70N HCl (выход Sm). Причем предварительные исследования показали, что при стандартной схеме элюирования в порцию Nd попадает большое количество Ba (концентрация этого элемента в ЖМО достигает 0.5 % и более), который препятствует ионизации и ухудшает сигнал Nd при масс-спектрометрии. Поэтому был увеличен промывной объем первой стадии элюирования 0.15N HCl с 5 до 10 мл. Такой подход позволил практически полностью избавиться от Ba. Незначительные количества, которые попадали в пробу, выгорали при выходе на режим измерения Nd. Полученные порции элюата выпаривали и в соответствующих пропорциях наносили на предварительно очищенные рениевые ленты. Масс-спектрометрическое измерение изотопного состава Sm и Nd проводили на многоколлекторном приборе Triton Plus (ЦКП «Геоаналитик», г. Екатеринбург). Для оценки инструментальной стабильности применяли международные стандарты La Jolla для Nd. Отношение $^{143}Nd/^{144}Nd$ в стандарте во время работы составило 0.512758 ± ± 0.000009 (2σ, n = 6). Изотопные отношения нормализовались по отношению $^{146}Nd/^{144}Nd = 0.7219$. Погрешность измерения изотопного состава Nd в индивидуальном анализе не превышала 0.005 %.

Все аналитические исследования в данной работе были выполнены в Центре коллективного пользования Дальневосточного геологического института ДВО РАН, а изотопный состав неодима — в ЦКП «Геоаналитик», г. Екатеринбург.

ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ

Котловина Дерюгина является кайнозойским осадочным бассейном. Ее дно расположено на глубине около 1800 м и покрыто голоценовыми кремнистыми осадками, относительно выдержанными по петрографическому, химическому составу и физическим свойствам, содержащими океанический комплекс диатомовой микрофлоры. Здесь же возвышаются на 200—300 м конические горы, которые предположительно могут являться недавно действовавшими вулканами. В СВ части котловины, где акустический фундамент постепенно поднимается в сторону банки Кашеварова, выявлены поднятия (холмы, банки и др.) с баритовой и карбонатной минерализацией (Баритовые горы, Клэм Хил и др.) [KOMEX…, 2003; Dullo et al., 2004; Дальневосточные моря…, 2007; Геология…, 2012; Гранник и др., 2013].

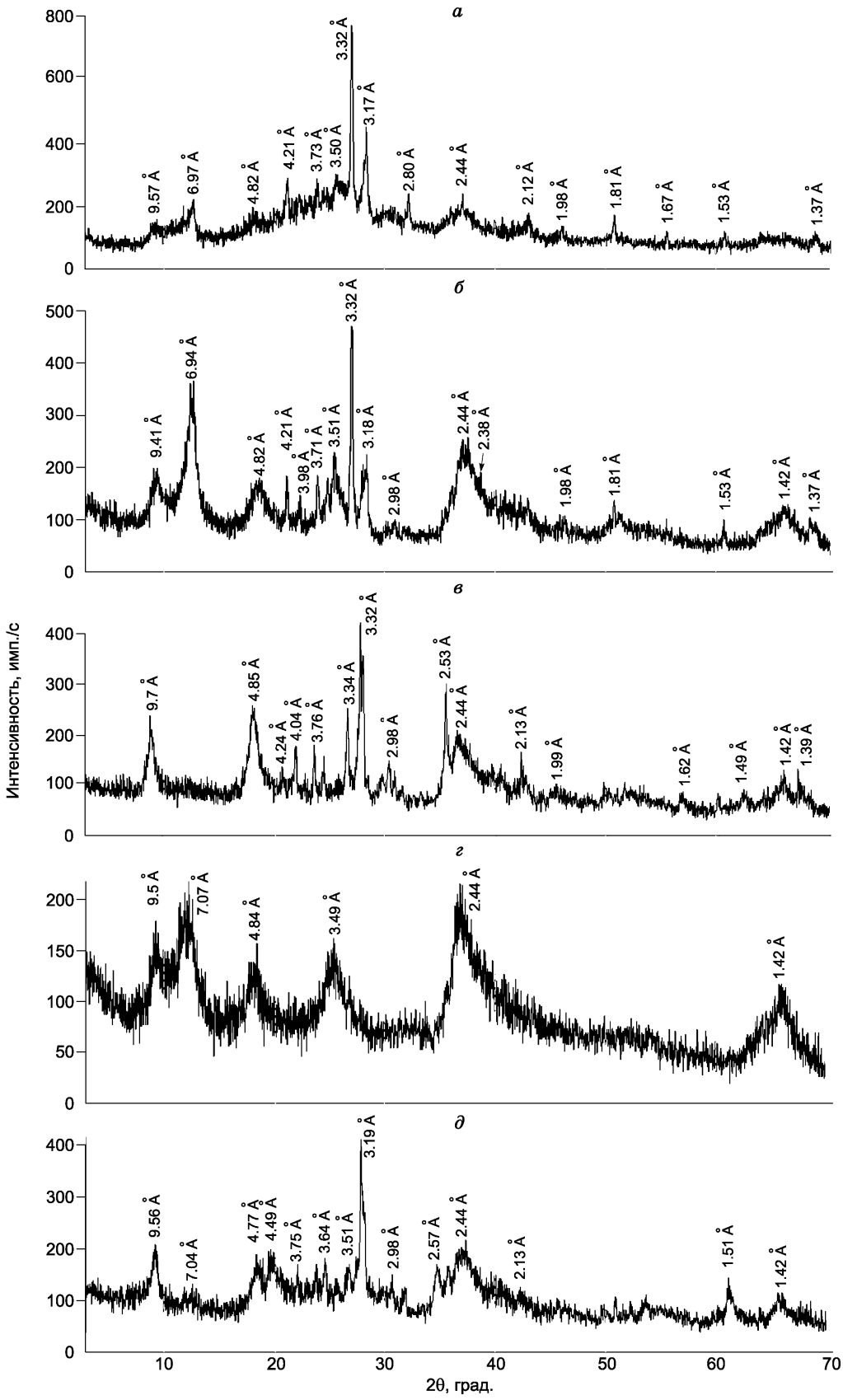


Рис. 3. Дифрактограммы образцов.

Котловина Дерюгина: *а* — обр. Lv61-5: 10 Å марганцевая фаза — 9.57 Å, 4.82 Å, 2.44 Å, 1.42 Å; бернессит — 6.97 Å, 3.50 Å, 2.44 Å, 1.42 Å; плагиоклаз — 3.73 Å, 3.17 Å, 2.80 Å; кварц — 4.21 Å, 3.32 Å, 2.12 Å, 1.98 Å, 1.81 Å, 1.67 Å, 1.53 Å, 1.37 Å; *б* — обр.

Вулкан 1 хр. Зонне расположен на глубине ~2500 м и возвышается над поверхностью дна примерно на 250 м. Эта вулканическая структура может быть представлена старым вулканическим конусом, который разрушился в результате взрывной вулканической активности или тектонических процессов [Dullo et al., 2004]. Склоны вулкана покрыты рыхлыми вулканокластическими образованиями, среди них отмечаются небольшие выходы вулканических пород, представленных субщелочными клинопироксен-оливиновыми андезитами и клинопироксен-оливин-амфиболовыми базальтами [Тарарин, 2008].

Подводный Вулкан 5.5 расположен в 20 км к северо-западу от северной оконечности о. Симушир, в 34 км от вулканического фронта. Это небольшая, довольно правильная коническая гора, поднимается с глубины ~1500 м на 600 м. Она представляет собой существенно лавовый вулканический конус или купол. Структура сложена двупироксеновыми и клинопироксен-оливиновыми базальтами нормального ряда. На ее склонах отсутствуют рыхлые отложения. Подводный Вулкан 5.5 является молодым (вероятно, плейстоценовым) [Подводный вулканизм…, 1992].

Подводный Вулкан 7.14 — составная часть подводного хребта запад-северо-западного простирания с тремя вершинами, расположенного в 55—60 км к северу от п-ова Чирип (о. Итуруп), на расстоянии от 102 до 115 км от вулканического фронта. Хребет приурочен к Курильской глубоководной котловине, глубина около 3300 м. Вершины имеют глубины от 1300 до 1600 м. Вулкан сложен амфиболовыми и пироксеновыми андезитодацитами, а также андезитобазальтами. По уровню содержания щелочей амфиболовые разности относятся к высококалиевой серии субщелочного ряда, тогда как пироксеновые — к умеренно калиевой серии нормального ряда. Осадки на склонах вулкана не фиксируются. Возраст хребта сравнительно древний (не менее 5 млн лет), хотя отдельные постройки могут быть и моложе [Подводный вулканизм…, 1992].

Подводный влк. Обручева, входящий в состав броутонской группы подводных вулканов, расположен в 50 км к север—северо-западу от о. Броутона. Он возвышается над дном Охотского моря на 2200 м. По результатам драгирования, привершинную часть постройки, вероятно, слагают преобладающие в драгах островодужные пропилитизированные андезиты и дациандезиты, а также базальты умеренно калиевой серии нормального ряда. Скорее всего, влк. Обручева тоже имеет неогеновый возраст [Подводный вулканизм…, 1992].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Геологические условия залегания. Полученные данные с помощью ТНПА «Comanche» в 54-м и 61-м рейсах НИС «Академик М.А. Лаврентьев» при изучении геологических особенностей рудогенеза котловины Дерюгина показывают, что окраинно-морская глубоководная фация оказалась наиболее благоприятной для формирования Fe-Mn минерализации кольцеобразной морфологии. Здесь на поверхности дна выявлено большое количество различной степени окатанности псефитового материала, покрытого Fe-Mn пленками и корками, опоясывающими субстрат. На мониторах в центре управления ТНПА псефиты выглядят как многочисленные темно-коричневые и черные пятна и вкрапления на поверхности зеленовато-серых, светло-коричневых илов, а также отчетливо видимые черные обломки средних и крупных размеров галечного и щебневого материала и в редких случаях валуны. Пробы грунта, взятые манипуляторами ТНПА и дночерпателями, подтвердили справедливость видеонаблюдений. Обломки, покрытые Fe-Mn пленками и корками различной конфигурации и толщины, варьируют в размерах по длинной оси от первых миллиметров до 40—50 см.

Визуальные наблюдения геологического строения Вулкана 1 (хр. Зонне) были выполнены с помощью буксируемого телевизионного аппарата «OFOS» в 178-м рейсе НИС «Зонне» (профиль SO178-84-1). Результаты показали, что в пределах пути следования «OFOS» выявлены вулканокластические литифицированные породы, покрытые железомарганцевыми корками [Dullo et al., 2004]. Подводные вулканы Курильской островной дуги методами телевизионной визуализации изучены не были.

Минералогия. Результаты минераграфических исследований показывают, что образцы ЖМО котловины Дерюгина сложены смесью 10 Å и 7 Å манганитов, а также примесью кварца и плагиоклаза (рис. 3, *а*, *б*). Минеральный состав ЖМО Вулкана 7.14 определен как 10 Å тодорокит (?) (см. рис. 3, *в*), Вулкана 5.5 — смесь вернадита и 10 Å и 7 Å манганитов (см. рис. 3, *г*). Наиболее распространенным

Lv54-41-3: 10 Å марганцевая фаза — 9.41 Å, 4.82 Å, 2.44 Å, 1.42 Å; бернессит — 6.94 Å, 3.51 Å, 2.44 Å, 2.38 Å, 1.42 Å; плагиоклаз — 3.98 Å, 3.71 Å, 3.17 Å, 1.98 Å; кварц — 4.21 Å, 3.32 Å, 2.12 Å, 1.98 Å, 1.81 Å, 1.54 Å, 1.37 Å. Курильская островная дуга: *в* — обр. B17-43: 10 Å марганцевая фаза (тодорокит (?)) — 9.74 Å, 4.85 Å, 2.44 Å, 1.42 Å; плагиоклаз — 4.04 Å, 3.76 Å, 2.98 Å; кварц — 4.24 Å, 3.32 Å, 2.53 Å, 2.13 Å 1.99 Å, 1.82 Å, 1.62 Å, 1.49 Å, 1.39 Å; *г* — обр. B14-25/4: 10 Å марганцевая фаза — 9.54 Å, 4.84 Å, 2.44 Å, 1.42 Å; бернессит — 7.07 Å, 3.94 Å, 2.44 Å, 1.42 Å; вернадит — 2.44 Å, 1.42 Å; *д* — обр. B17-11: 10 Å марганцевая фаза — 9.56 Å, 4.77 Å, 2.44 Å, 1.42 Å; бернессит — 7.04 Å, 4.49 Å, 3.51 Å, 2.57 Å, 2.44 Å, 1.42 Å; плагиоклаз — 3.75 Å, 3.64 Å, 3.19 Å, 2.98 Å, 2.13 Å.

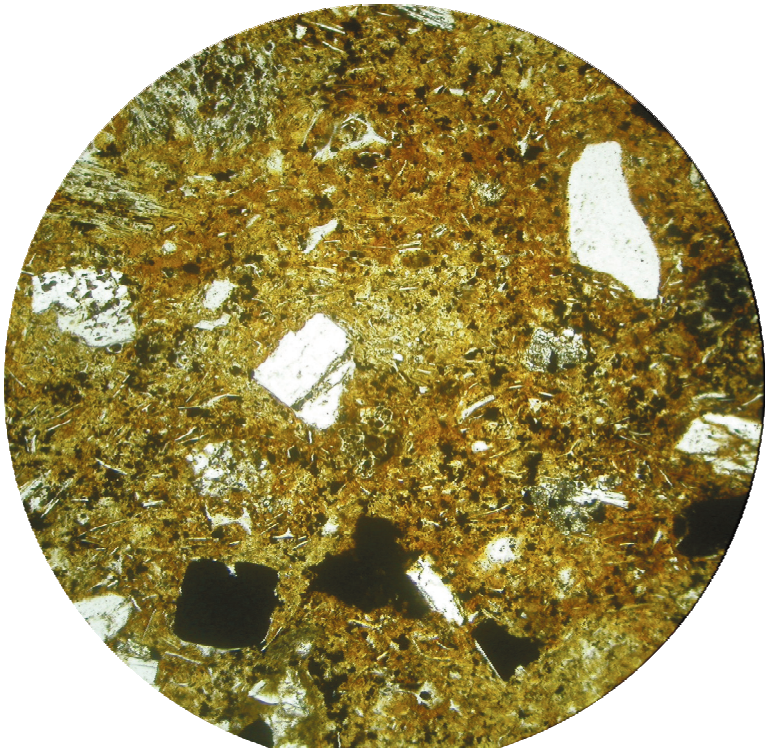


Рис. 4. Шлиф (николи ||, ×100) обр. В17-11, алевритопсаммитовая вулканокластическая порода, пропитанная железомарганцевыми оксигидроксидами.

марганцевым минералом с 10 Å рефлексом в ЖМО Курильской островной дуги является асболан (в большей степени отражающий диагенетическую поставку вещества), а преобладающим минералом является железистый вернадит [Успенская и др., 1989; Glasby et al., 2006; Батурин и др., 2012]. Минеральная смесь характерна и для ЖМО центральной части Охотского моря, где на фоне вернадитового состава образцы содержат 10 Å манганита [Михайлик и др., 2009]. Его присутствие объясняется локально происходящими диагенетическими процессами [Чухров и др., 1989]. В условиях высокой биопродуктивности поверхностных вод имеющаяся в корках органика может локально восстанавливать марганец вернадитов до двухвалентного состояния, после чего будут происходить характерные диагенетические изменения с образованием 10 Å манганитов. Корки хр. Зонне представлены вернадитом с незначительной примесью терригенного материала [Иванова и др., 2019].

По данным рентгеновской дифрактометрии (см. рис. 3, *д*), обр. В17-11 представлен плагиоклазом в смеси с 10 Å и 7 Å манганитами, а также наличием аморфной фазы. Интенсивность пиков, соответствующих марганцевым минералам (см. рис. 3, *д*), указывает на значительное количество этих минералов в породе. Изучение шлифов показало, что это алевропсаммитовая вулканокластическая порода, пропитанная железомарганцевыми оксигидроксидами (рис. 4). Основными кластами являются плагиоклазы (андезин), занимающие 20—25 % от общей площади шлифов, а также обломки пузыристого стекла часто растянутые. Встречаются призматические обломки пироксена и единичные зерна роговой обманки и, кроме того, радиолярии и обломки спикул губок. Такой морфотип ЖМО ранее в пределах Курильской островной дуги был выделен Т.Ю. Успенской с соавторами [1989].

Химический состав ЖМО. В таблице 2 показано содержание макро-, микро- и редкоземельных элементов, а также величины цериевой, европиевой аномалий и, кроме того, отношение концентраций иттрия к гольмию в изученных ЖМО.

Неоднородность состава ЖМО котловины Дерюгина выражена в концентрации марганца, которая отличается почти на 9 % (Lv61 — 22.6 % и Lv54 — 31.7 %), при близких содержаниях железа (Lv61 — 1.71 % и Lv54 — 1.28 %), что отражается на величине марганцевого модуля, который равен 13 и 25 для проб Lv61 и Lv54 соответственно (см. табл. 2). Такие значения модуля являются отражением различных условий роста этих ЖМО. Образец Lv54 формировался в условиях диагенеза в осадке, обогащенном Mn относительно фоновых значений в 35 раз [Астахов и др., 2007], а Lv61 в условиях придонной морской воды, где роль диагенеза ослабевает. Это как раз и выражается в уменьшении содержания марганца и

Таблица 2. **Химический состав железомарганцевых образований Охотского моря и Курильской островной дуги**

Элемент	Lv61-5	Lv54-41-3	B17-11/1	B15-25/4	B17-43	SO178-5-4-2
1	2	3	4	5	6	7
Si, %	18.2	12.3	23.4	15.8	15.5	18.0
Ti	0.16	0.1	0.27	0.53	0.29	0.25
Al	4.06	2.88	5.80	5.51	3.23	3.03
Fe	1.71	1.28	5.26	9.38	11.2	16.3
Mn	22.6	31.7	9.55	14.8	16.8	10.7
Mg	0.85	1.04	1.40	2.39	1.31	0.76
Ca	1.98	1.87	2.56	3.85	1.62	1.73
Na	3.61	3.02	2.93	2.16	2.07	2.16
K	1.25	1.05	1.41	0.70	1.24	0.84
P	0.05	0.04	0.09	0.16	0.26	0.28
П.п.п.	10.4	11.3	6.16	7.79	10.5	8.66
Li, г/т	58.3	285	127	94.6	28.4	5.02
Be	0.67	0.5	0.04	0.86	2.24	2.59
Sc	6.67	3.94	0.19	22.6	12.1	10.5
V	207	258	19.3	501	460	385
Cr	29.7	16.2	5.98	43.2	37.8	17.8
Co	82.7	47.1	20.8	360	665	444
Ni	600	821	27.7	2041	4205	1243
Cu	55.9	74.9	3.36	225	425	220
Zn	419	608	15.8	985	728	370
Ga	10.9	13.1	1.49	9.17	15.3	10.7
As	15.9	20.1	77.3	61.3	144	178
Rb	31	22.7	11.1	15.1	33.2	24.1
Sr	406	466	959	539	804	852
Y	18.5	18.2	10.1	43.4	85.9	104
Zr	36.7	23.2	2.91	86.8	234	387
Nb	2.67	1.4	0.1	4.49	14.1	16.6
Mo	423	363	57.7	251	422	240
Cd	3.43	11.3	0.46	8.69	8.89	2.82
Ba	1733	2680	1096	1201	2348	1168
Cs	1.12	0.92	0.64	0.84	1.57	1.05
La	13.9	14.9	2.47	42.4	111	149
Ce	36.6	25	3.49	129	717	626
Pr	3.32	3.68	0.45	11.5	29.9	42.1
Nd	13	16.1	1.93	48.5	122	175
Sm	2.89	3.4	0.4	11.6	29.1	39.1
Eu	0.87	0.89	0.1	2.81	6.51	9.1
Gd	3.19	4.02	0.55	11.9	28.1	40.3
Tb	0.46	0.62	0.08	1.8	4.16	6.18
Dy	2.81	4.02	0.55	10.2	22.7	35.3
Ho	0.59	0.83	0.16	2.04	4.41	6.52
Er	1.86	2.49	0.53	5.59	12.1	18.7
Tm	0.25	0.36	0.09	0.8	1.74	2.49
Yb	1.76	2.4	0.59	5.16	11.2	16.7
Lu	0.24	0.37	0.12	0.76	1.76	2.45
Hf	0.81	0.08	0.04	1.62	3.55	6.76
Ta	0.11	0.01	0.01	0.15	0.33	0.18

Окончание табл. 2

1	2	3	4	5	6	7
W	20.1	112	65.2	30.4	52.3	31.6
Tl	4.24	12.5	0.15	13.2	81.1	32.9
Pb	19.2	7.37	1.25	72.8	466	495
Th	1.65	1.57	0.04	4.69	22.9	40.1
U	1.5	7.19	7.45	2.4	4.87	7.44
Mn/Fe	13	25	1.82	1.57	1.51	0.65
Co + Ni + Cu	739	943	51.9	2626	5295	1907
ΣРЗЭ	82	79	12	285	1102	1169
$Ce_{ан}$	1.24	0.78	0.76	1.35	2.86	1.81
$Eu_{ан}$	1.34	1.12	0.97	1.12	1.07	1.07
Y/Ho	31	22	63	21	19	16
(Y/Ho)*	1.11	0.78	2.23	0.75	0.69	0.56
ε_{Nd}	+1.17	-1.83	+4.39	–1.97	–3.4	–3.22

* Нормализовано на сланец (PAAS).

увеличения железа (повышается доля гидрогенного вещества). Причем пропорциональные отношения Mn и Fe в этих двух пробах очень близки и составляют 1.40 и 1.33 соответственно.

Корковые разности Курильской островной дуги и хр. Зонне в своем составе имеют более низкие концентрации марганца — от 9.55 до 16.8 %, а содержание железа в разы выше — от 5.26 до 16.3 % (см. табл. 2). Отношение марганца к железу сопоставимо с гидрогенными ЖМО и изменяется от 0.65 до 1.82 (см. табл. 2).

В осадках Охотского моря значительная примесь алюмосиликатного осадочного материала представлена продуктами ледового разноса [Wang et al., 2017] и кремнистым микропланктоном [Artemova et al., 2018] вследствие высокой биопродуктивности Охотского моря [Sorokin, Sorokin, 1999]. Количество кремния в осадках котловины Дерюгина в среднем составляет 29.1 % [Сатарова и др., 2013], в Курильской котловине — 28.1 % [Sattarova, Aksentov, 2018]. Такие особенности седиментогенеза нашли свое отражение в концентрации кремния в «котловинных» ЖМО. В образце Lv61 его содержание составляет 18.2 %, а в Lv54 — 12.3 %. Для ЖМО, формирующихся в открытой части океана с минимальным седиментационным потоком, концентрация Si в среднем составляет 5.21 % [Hein et al., 2013]. Очевидно, что дополнительным источником кремнезема в ЖМО котловины Дерюгина служит интенсивный терригенный твердый сток и обилие кремниевой микрофауны. Наибольшее содержание кремния (23.4 %) установлено в пробе ЖМО с подводного влк. Обручева, где основная часть кремнекислоты связана с вулканическим стеклом и плагиоклазом, а не с аморфным кремнеземом, характерным для гидротермальных полей. К примеру, концентрация кремния в Si-Fe-Mn образовании котловины Манус (гидротермальное поле Пакманус (Pacmanus)) составляет 21.7—31.4 % [Yang et al., 2015], а количество марганца и железа изменяется от 7.06 до 10.8 % и 7.06 до 14.8 % [Zeng et al., 2012] соответственно. В остальных изученных нами ЖМО содержание Si варьирует от 12.3 до 18.2 % (см. табл. 2).

Наибольшая концентрация алюминия (5.8 %) установлена в ЖМО влк. Обручева, что является отражением большого количества обломков плагиоклаза. В гидротермальных кремнистых образованиях концентрация алюминия не превышает 0.36 % [Zeng et al., 2012], а в гидротермальных, не подвергшихся гидрогенному влиянию ЖМО задуговых бассейнов, его количество не превышает 1 % [Михайлик и др., 2017]. Наименьшая концентрация Si (12.3 %) и Al (2.88 %) выявлена в КК (пр. Lv54) котловины Дерюгина (см. табл. 2).

Таким образом, исходя из концентраций макроэлементов, можно сделать предположение о наименьшем количестве терригенной примеси в пр. Lv54, которое выражается в наибольшей концентрации марганца и более низких концентрациях кремния и алюминия по отношению к другим исследованным пробам. Результаты изучения пр. В17-11 показывают, что основной массой является вулканокластический материал, что влечет за собой увеличение концентраций кремния и алюминия. Повышенные содержания последнего типичны для ЖМО Курильской островной дуги [Дубинин и др., 2008].

Максимальная концентрация лития для пр. Lv54, равная 285 г/т (см. табл. 2), указывает на преимущественный диагенетический источник вещества за счет высокой биопродуктивности поверхностных вод и, как следствие, обилия органического вещества в поверхностных осадках до 3.06 %, в среднем 1.53 % [Саттарова и др., 2013]. Такая закономерность выявлена в конкрециях, растущих в областях высокой биопродуктивности поверхностных вод в районе Перуанской котловины, содержащих 311 г/т лития [Hein et al., 2013]. В пределах экономической зоны островов Кука, где в осадках концентрация

органического вещества незначительна, количество лития понижается до 51 г/т [Hein et al., 2015]. В Бразильской котловине ($C_{орг}$ в осадках 0.17 %) Li — 68 г/т [Дубинин и др., 2017]. Концентрация лития в конкрециях зоны Кларион—Клиппертон составляет в среднем 129 г/т [Hein et al., 2013], при количестве $C_{орг}$ в осадке до 0.59 % [Шульга, 2017]. В пробе Lv61 количество лития примерно в шесть раз меньше (58.3 г/т), чем в конкрециях Перуанской котловины, что, скорее всего, отражает значительное количество литогенного вещества. В ЖМО Курильской дуги его максимальная концентрация составляет 127 г/т в пр. В17-11, в которой выявлены минимальные содержания таких элементов-индикаторов, как кобальт, никель и медь (см. табл. 2). Исходя из минерального состава этой пробы, скорее всего, повышенное содержание лития является следствием гидротермальной пропитки, так как высокая концентрация этого элемента свойственна гидротермальным ЖМО Японского моря [Михайлик и др., 2014], а также Западно-Тихоокеанской переходной зоне [Аникеева и др., 2008]. Уменьшение концентрации лития в других пробах ЖМО КОД (см. табл. 2) вместе с повышением содержания меди, никеля и кобальта свидетельствует об увеличении доли гидрогенного вещества в общей рудной массе ЖМО. А корки хр. Зонне характеризуются содержанием лития [Иванова и др., 2019], типичным для гидрогенных железомарганцевых образований открытой части океана [Hein et al., 2013].

Концентрация кобальта в ЖМО котловины Дерюгина мала (Lv54 — 47 г/т; Lv61 — 82.7 г/т), что свидетельствует об их высоких скоростях роста (в среднем 5.25 мкм/год, по кобальтовому хронометру [Frank et al., 1999]), которые близки скоростям, вычисленным для ЖМО Балтийского моря (14—20 мкм/год [Hlawatsch et al., 2002]), а также гидротермальных Fe-Mn корок окраинных морей [Михайлик и др., 2017]. В гидротермальных ЖМО вследствие высокой скорости их роста [Clauer et al., 1984] накопление кобальта, как в медленнорастущих гидрогенных ЖМО [Hein et al., 2000], не происходит. Типичные гидротермальные ЖМО характеризуются концентрациями кобальта в пределах первых десятков г/т [Toth, 1980].

Железомарганцевым образованиям Охотского моря свойственны более высокие концентрации никеля, чем ЖМО задуговых бассейнов и открытой части Северо-Западной Пацифики [Батурин, 1993; Аникеева и др., 2002; Мельников, 2005; Дубинин и др., 2008; Иванова и др., 2019]. Высокие концентрации этого элемента (до 4800 г/т) наблюдаются в ЖМО центральной части Тихого океана [Usui et al., 1997], имеющих тодорокит-бернесситовый состав, характерный для низкотемпературных гидротермальных существенно-марганцевых образований [Hein et al., 2008]. В поверхностных водах океана концентрация Ni низкая, а с увеличением глубины происходит обогащение вод никелем. Это связывают, в первую очередь, с его «биогенностью» [Bruland, 1980]. По своим биогенным свойствам Ni близок к другим биологически активным элементам, которые накапливаются планктоном в эвфотической зоне океана. Замечено [Sclater et al., 1976; Twining et al., 2012], что концентрация никеля закономерно возрастает с увеличением содержания таких нутриентов, как фосфор и кремний. В океане ведущую роль в биогеохимическом цикле никеля играют диатомеи, их объем с увеличением широты возрастает, а в се-

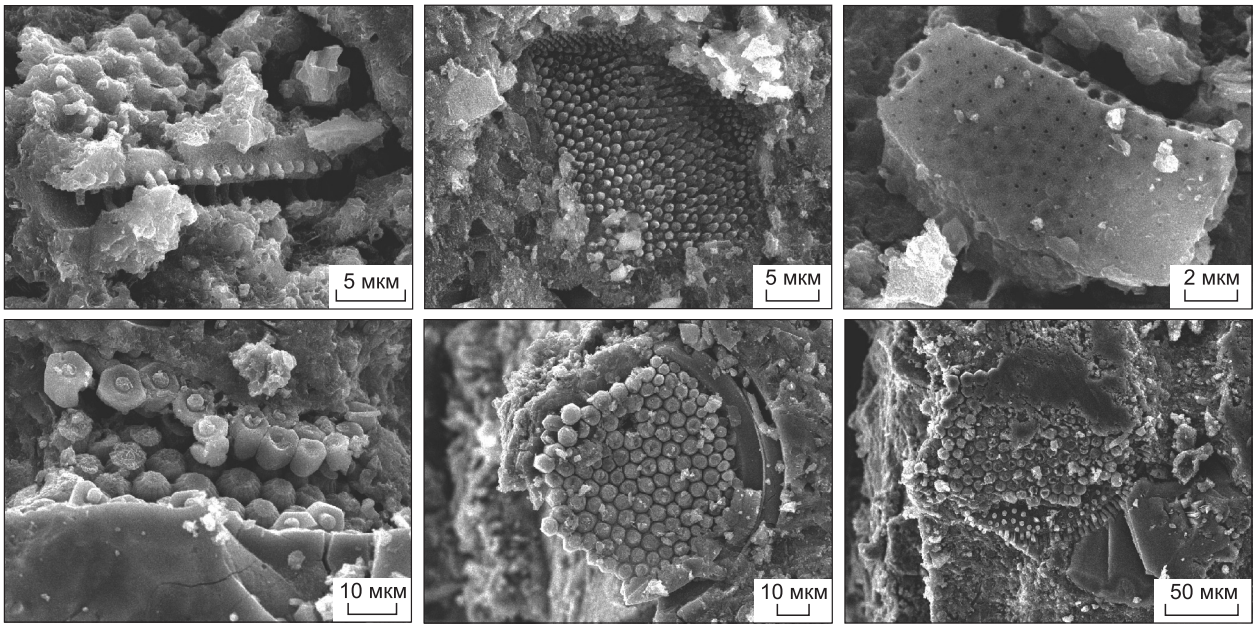


Рис. 5. Органические остатки в железомарганцевых образованиях Охотского моря [Михайлик, 2009].

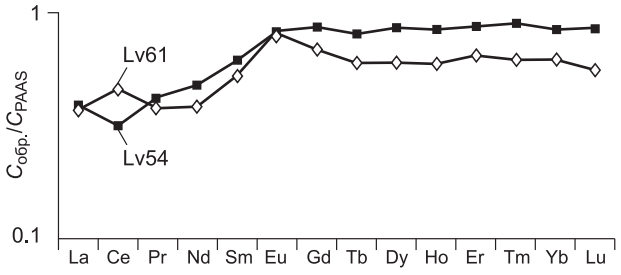


Рис. 6. Состав нормализованных по сланцу (PAAS [McLennan, 1989]) редкоземельных элементов кольцеобразных конкреций котловины Дерюгина.

верных морях их количество максимально. По нашим данным, ЖМО, формирующиеся на подводных горах Охотского моря, характеризуются обилием остатков кремнистого микропланктона (рис. 5) [Михайлик, 2009]. Вследствие этого, высокие концентрации никеля в ЖМО вернадитового состава являются результатом их формирования в районах с высокой биопродуктивностью.

Геохимия РЗЭ. Распределение нормализованных по сланцу (PAAS [McLennan, 1989]) редкоземельных элементов (РЗЭ) и иттрия в «котловинных» пробах ЖМО показано на рис. 6. Значение отрицательной цериевой аномалии ($Ce_{ан}$) пр. Lv54 равно 0.78, а пр. Lv61 характеризуется положительным значением этой величины 1.24. Такие значения указывают на различный механизм накопления церия в ЖМО котловины Дерюгина. Обычно значения цериевой аномалии больше единицы наблюдаются в гидрогенных корках и конкрециях, а отрицательные в диагенетических конкрециях и гидротермальных корках. Отношения Y/Ho (иттриевая аномалия) в ЖМО различного генезиса отличаются [Bau et al., 2014]. Установлено, что гидрогенным и диагенетическим разностям свойственны значения этого отношения меньше 28, гидротермальным и фосфатизированным коркам (P > 0.7 % [Koschinsky et al., 1996]) больше 28. Образец Lv61, имея положительную цериевую аномалию, указывающую на окислительную обстановку формирования ЖМО, характеризуется Y/Ho = 31, показывающим субвосстановительные условия рудогенеза. Более того, в этой пробе установлена типичная для гидротермальных ЖМО [Bau et al., 2014] положительная европиевая аномалия ($Eu_{ан}$), равная 1.34 (см. табл. 2). Однако ее наличие, скорее всего, связано с примесью терригенного материала. Положительная $Eu_{ан}$ в поверхностных окисленных осадках котловины Дерюгина является следствием присутствия довольно большого количества плагиоклаза в общем объеме пробы [Саттарова и др., 2014]. В условиях высоких скоростей осадконакопления в окраинных морях состав осадочного материала практически не подвергается изменению и наследует состав пород источников вещества на суше [Sholkovitz, 1993]. Основным источником терригенного материала в котловину Дерюгина является твердый сток р. Амур [Деркачев и др., 2004], в составе которого также выявлена положительная $Eu_{ан}$ [Сорокина, Зарубина, 2011]. Кроме того, величина европиевой аномалии зависит от соотношения количества диатомей и радиолярий, при увеличении последних $Eu_{ан}$ растет [Левитан и др., 2007].

Наличие отрицательной $Ce_{ан}$ (0.78), положительной $Eu_{ан}$ (1.12) и отношение Y/Ho = 22 в пробе Lv54 свидетельствуют об отсутствии эндогенного влияния на формирование ЖМО. Эти данные согласуются с результатами изучения состава РЗЭ в баритовых постройках, которые показывают, что ведущая роль в образовании баритовой залежи принадлежит холодной газово-флюидной эманации, а гидротермальная составляющая на ее формирование влияния не оказывает [Блохин и др., 2018].

Максимальная концентрация РЗЭ (ΣРЗЭ = 1169 г/т) выявлена в корке хр. Зонне (см. табл. 2). Здесь состав РЗЭ проявлен в наличии положительной $Ce_{ан}$ = 1.81, слабовыраженной положительной $Eu_{ан}$ = 1.07 и отношения Y/Ho = 16. Нормализованный по сланцу (PAAS) состав РЗЭ показан на рис. 7. Близкими значениями концентрации, а также составом РЗЭ характеризуется образец с подводного Вулкана 7.14. В образце В17-43 сумма РЗЭ немного меньше, однако концентрация церия выше, что отразилось на величине цериевой аномалии, которая равна 2.86 (см. табл. 2). Европиевая аномалия, как и в обр. SO178-5-4-2, составляет 1.07, а Y/Ho = 19. Высокая концентрация церия в образце с подводного вулкана Курильской островной дуги, скорее всего, связана с более высокой концентрацией марганца. Ранее было показано, что окисление марганца, кобальта и церия в морской воде происходит при одинаковых условиях [Дубинин, 2006]. Поэтому для церия зависимость от содержания железа менее значима, чем для остальных РЗЭ, и часть этого металла связывается с марганцевыми оксидами.

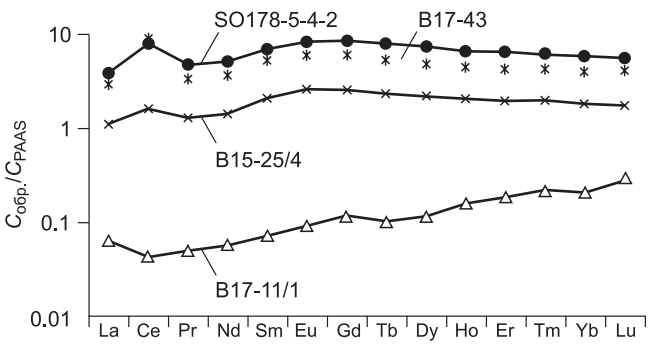


Рис. 7. Состав нормализованных по сланцу (PAAS [McLennan, 1989]) редкоземельных элементов железомарганцевых образований хр. Зонне и Курильской островной дуги.

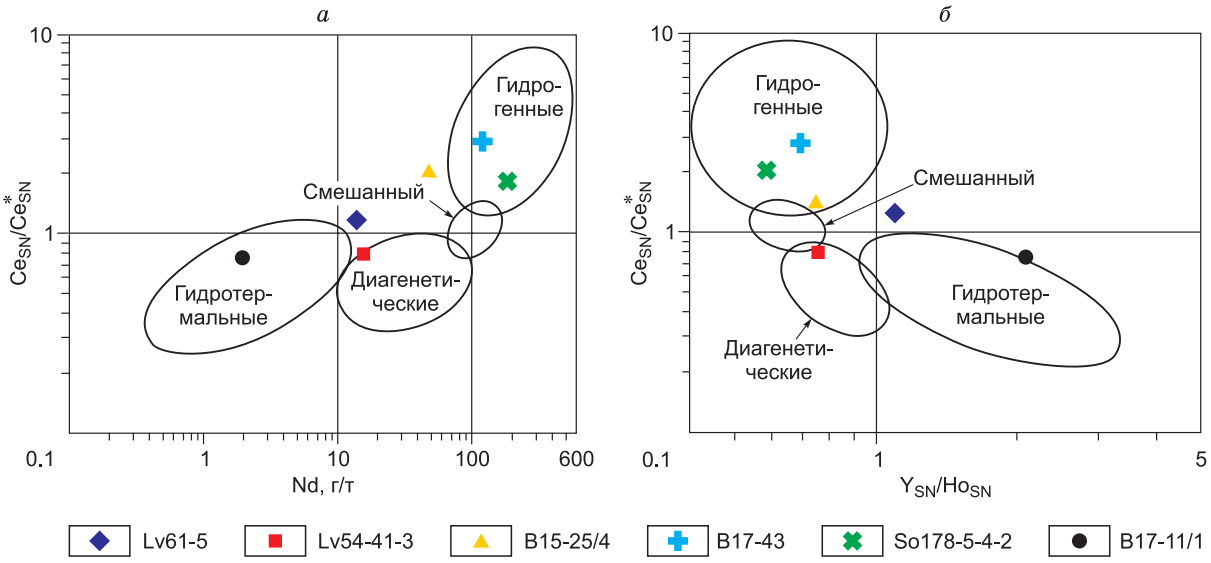


Рис. 8. Положение результатов химического анализа железомарганцевых образований Охотского моря и Курильской островной дуги в координатах:

а — Ce_{SN}/Ce_{SN}*—Nd; *б* — Ce_{SN}/Ce_{SN}*—Y_{SN}/Ho_{SN}.

В образце с подводного Вулкана 5.5 наблюдается понижение величины цериевой аномалии до 1.35 и общей концентрации РЗЭ (ΣРЗЭ = 285 г/т) относительно ЖМО с Вулкана 7.14 и хр. Зонне. Значение отношения Y/Ho в пр. В15-25/4 составляет 21, а величина $Eu_{ан}$ = 1.12. Содержание кобальта и сумма РЗЭ указывают на высокую скорость роста этого образования. Положительная $Ce_{ан}$ свидетельствует в пользу гидрогенного источника РЗЭ. По содержанию РЗЭ образец Вулкана 5.5 занимает промежуточное положение между котловинными конкрециями и корками подводных вулканов КОД. На диаграмме отношения значения цериевой аномалии к содержанию неодима (рис. 8, *а*) пр. В15-25/4 тяготеет к гидрогенным образованиям, а на диаграмме взаимосвязи нормализованного по сланцу отношения Y/Ho и цериевой аномалии (см. рис. 8, *б*) она попадает в нижнюю часть поля гидрогенных образований и тяготеет к области распространения смешанного типа ЖМО. Опираясь на тот факт, что образец был драгирован со склона молодого (четвертичного) вулкана, можно предположить, что его формирование протекало при смешении двух источников — гидротермального и гидрогенного, что привело к «промежуточному» составу РЗЭ между быстрорастущими КК в условиях окислительного диагенеза и гидрогенными железомарганцевыми корками подводных гор Охотского моря.

Таким образом, данные валового вещественного состава показывают, что четкую генетическую принадлежность проявляют два образца (В17-43 и SO178-5-4-2) с ярко выраженными признаками гидрогенного рудонакопления. Остальные пробы не имеют четкой привязки к генезису, что является особенностью формирования ЖМО в условиях приконтинентального задугового литогенеза. Образец Lv54 в одном случае (см. рис. 8, *а*) находится почти на границе диагенетических и гидротермальных образований, в другом (см. рис. 8, *б*) — на границе диагенетического и смешанного типа руд. Образец Lv61 не попал ни в одно генетическое поле, но тяготеет к гидротермальным образованиям (см. рис. 8, *а, б*).

Изотопный состав Nd. Значения ε_{Nd} двух образцов, отобранных в непосредственной близости друг от друга в котловине Дерюгина, сильно отличаются. Для образца Lv61 оно составляет +1.2, для Lv54 ε_{Nd} = –1.8 (см. табл. 2). Положительное значение изотопного состава неодима в железомарганцевых образованиях встречается редко вследствие того, что формирующиеся гидрогенным путем железомарганцевые оксигидроксиды сорбируют неодим из морской воды. Это приводит к тому, что гидрогенные корки и конкреции отражают изотопный состав неодима окружающей их морской воды, который характеризуется отрицательными значениями [Frank, 2002]. В результате подводной гидротермальной деятельности происходит температурная дифференциация флюида, поступающего в придонную морскую воду. Железомарганцевые образования отлагаются последними и могут накапливаться на значительных расстояниях от устья гидротермы. Вследствие того, что основная часть эндогенного неодима концентрируется веществом, формирующимся на начальных стадиях минералообразования, изотопный состав неодима в гидротермальных ЖМО отражает его значение в окружающей морской воде [Mills et al., 2001]. Изучение изотопного состава неодима гидротермальных железомарганцевых корок показало,

что его изменения зависят от удаленности их формирования от места разгрузки гидротермы [Mills et al., 2001; Yang et al., 2015].

Глубоководные полиметаллические сульфиды, являющиеся первичным продуктом минеральной дифференциации гидротермального флюида в процессе смешения с морской водой, характеризуются более радиогенным изотопным составом неодима, близким к базальтам срединно-океанических хребтов [Hegner, Tatsumoto, 1987; Marques et al., 2006]. Повышение радиогенности изотопного состава неодима ранее наблюдалось в металлоносных осадках при приближении к оси спрединга [Mills, Elderfield, 1995]. Положительные значения ε_{Nd} (от +5.5 до +6.5) в задуговых бассейнах определены в Si-Fe-Mn образованиях котловины Манус [Yang et al., 2015] с содержанием кремния 21.7—31.4 %, сформированных в непосредственной близости от выхода гидротермы. Гидротермальные сульфиды поля Рейнбоу, слагающие трубы черных курильщиков и поддонные минералы, характеризуются величиной ε_{Nd} от +5.6 до +8.7 [Marques et al., 2006].

Исходя из вышесказанного, положительное значение ε_{Nd} обр. Lv61 отражает присутствие в нем терригенной примеси (см. рис. 3, *а*). Геохимические особенности формирования обр. Lv54 указывают на участие поровых вод. Поэтому изотопный состав неодима обр. Lv54 может отражать величину ε_{Nd} поровых вод поверхностного осадка котловины Дерюгина. Также значение $\varepsilon_{Nd} = –1.8$ в пр. Lv54 может быть связано с дополнительным источником радиогенного неодима, высвобождаемого из наиболее подверженного гальмиролизу плагиоклаза [Дубинин, 2006].

Изотопный состав неодима (ε_{Nd}) в железомарганцевых корках подводного хр. Зонне составляет –3.2, что близко его величине для вод Северной Пацифики, которое равно –3.4 [Chen et al., 2011]. При приближении к Курильским островам, где повышается доля тихоокеанских вод, значение ε_{Nd} в гидрогенных корках Вулкана 7.14 понижается до –3.4, а в ЖМО Вулкана 5.5 оно повышается до –2.0. Такое повышение изотопного состава неодима может быть следствием умеренного разбавления гидротермального флюида, а также может отражать заражение вулканическими обломками, что приводит к повышению содержания титана и максимальному количеству из трех образцов ЖМО КОД таких элементов, как хром, кальций и магний (см. табл. 2). Наибольшее значение ε_{Nd} (+4.4) установлено для ЖМО подводного влк. Обручева. Выше мы уже указали, что эта проба представляет собой вулканомиктовый песчаник, пропитанный гидроксидами Fe и Mn, поэтому столь высокое значение не удивительно. Величина ε_{Nd} для пород подводного влк. Обручева неизвестна, но в четвертичных лавах о. Броутона она составляет +8.2 [Мартынов и др., 2007]. Следовательно, изотопный состав валовой пр. В17-11 представляет собой результат смешения алюмосиликатного матрикса и железомарганцевого вещества.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В процессе изучения ЖМО были выявлены закономерности, позволяющие по минеральному и химическому составу определить их генетический тип. Однако минералого-геохимические критерии их разделения в основном были разработаны для ЖМО открытого океана. В областях приконтинентального литогенеза задуговых бассейнов, а также в районах с активной вулканической деятельностью выявленные признаки для определенного генотипа ЖМО могут быть проявлены в другом генотипе. Это, в свою очередь, затрудняет определение генезиса и ведет к ошибочной интерпретации условий рудообразования.

Всесторонние минералогические, геохимические и изотопные исследования ЖМО Охотского моря и Курильской островной дуги позволили нам установить закономерности, которые напрямую отражают генетические аспекты их формирования. Геохимические особенности валового состава, а также изотопные характеристики неодима указывают на то, что идентификация ЖМО, образовавшихся в условиях приконтинентального литогенеза, является неоднозначной. Так, например, обр. Lv54, сформировавшийся в условиях благоприятных для роста диагенетических ЖМО в котловине Дерюгина, также локализуется в районе предполагаемых гидротермальных эманаций [Астахов и др., 2017]. Хотя последние данные показывают, что в этом районе вероятность проявления гидротермальной активности является минимальной [Блохин и др., 2018]. Более того, в представленном исследовании участвовали пробы (Lv61, В15-25/4, В17-11) с разной долей алюмосиликатной примеси, попавшей в бассейн седиментации как с континента, так и за счет инситного разрушения вулканических построек. Несмотря на то что минеральный состав довольно определенно свидетельствует об их генетическом типе, химические и изотопные данные валовых проб затрудняют классификацию. Это происходит за счет разубоживания проб алюминием и кремнием, привноса индикаторных редкоземельных элементов и смещения изотопного состава неодима. На данном этапе мы можем отнести пр. В15-25/4 к гидрогенному образованию, хотя изотопный состав неодима указывает на примесь эндогенного вещества. Образец Lv61 выбивается из всех существующих на данный момент классификационных признаков. Особенность его химического и изотопного состава заключается в том, что он имеет признаки всех генетических типов: гидрогенного, диагенетического и гидротермального. Можно предположить, что на формирование этого образца ока-

зывали влияние разные источники вещества. Авторы склоняются к диагенетическому происхождению при высокой доле литогенного материала.

Таким образом, на формирование ЖМО Охотского моря оказывают влияние как терригенный сток, так и эндогенная составляющая, проявленная в гидротермальных поствулканических процессах, следствием которых является пропитка осадочных пород железомарганцевым веществом, а также формирование ЖМО в условиях возможных низкотемпературных эманаций в глубоководных котловинах.

Вся совокупность полученных данных и их интерпретация указывают на то, что необходимо создать иные подходы классификации ЖМО, формирующихся в областях приконтинентального литогенеза, которые позволят учитывать значительное участие алюмосиликатной составляющей в этих образованиях.

Авторы выражают благодарность капитану В.Б. Птушкину и экипажу 54-го и 61-го рейсов НИС «Академик М.А. Лаврентьев», а также инженерному составу за слаженные действия и четкую организацию забортных работ, позволивших получить уникальный научный материал.

Научные экспедиции 54-го и 61-го рейсов НИС «Академик М.А. Лаврентьев» были выполнены при финансовой поддержке Президиума ДВО РАН. Работа выполнена при финансовой поддержке грантов Российского научного фонда, проект № 18-17-00015 (определение валовых концентраций элементов), а также Российского фонда фундаментальных исследований, проектов №18-05-00436А (определение изотопного состава неодима) и 18-05-00410А (подготовка проб для проведения анализов).

ЛИТЕРАТУРА

Аникеева Л.И., Андреев С.И., Казакова В.Е., Александров П.А., Задорнов М.М. Кобальтбогатые руды Мирового океана. СПб., ВНИИОкеангеология, 2002, 168 с.

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, т. 11, № 1, с. 10—31.

Астахов А.С., Саттарова В.В., Свининников А.И., Астахова Н.В., Доманов М.М., Иванов М.В. Марганцевые металлоносные осадки котловины Дерюгина Охотского моря: химический состав, геологические условия формирования // Тихоокеанская геология, 2007, т. 26, № 5, с. 13—31.

Астахов А.С., Ивин В.В., Карнаух В.Н., Коптев А.А., Ли Б.Я., Суховеев Е.Н. Современные геологические процессы и условия формирования баритовой залежи в котловине Дерюгина Охотского моря // Геология и геофизика, 2017, т. 58 (2), с. 200—214.

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

Батурин Г.Н. Руды океана. М., Наука, 1993, 303 с.

Батурин Г.Н., Дубинчук В.Т., Рашидов В.А. Железомарганцевые корки Охотского моря // Океанология, 2012, т. 52, № 1, с. 95—108.

Блохин М.Г., Ивин В.В., Михайлик П.Е., Михайлик Е.В., Иванова Ю.М., Еловский Е.В., Зарубина Н.В., Иванов В.В., Остапенко Д.С. Генезис баритов впадины Дерюгина (Охотское море) // Вестн. КРАУНЦ. Науки о Земле, 2018, т. 37, № 1, с. 51—59.

Геология и минерагения дальневосточных морей России (твердые полезные ископаемые) / Ред. С.И. Андреев. СПб., ВНИИОкеангеология, 2012, 126 с. (Тр. ВНИИОкеангеология, т. 222).

Гранник В.М., Литвинова А.В., Рудницкая Е.С., Ким А.Х. Кайнозойские осадочные бассейны Охотоморского региона: особенности строения и формирования // Тихоокеанская геология, 2013, т. 32, № 2, с. 20—28.

Дальневосточные моря России. В 4 кн. Кн. 3. Геологические и геофизические исследования / Ред. В.А. Акуличев. М., Наука, 2007, 503 с.

Деркачев А.Н., Тарарин И.А., Леликов Е.П., Можеровский А.В., Грайнерт Й., Баринов Н.Н. Проявление низкотемпературной гидротермальной деятельности в задуговом бассейне Охотского моря (Курильская глубоководная котловина) // Тихоокеанская геология, 2002, т. 21, № 3, с. 14—26.

Деркачев А.Н., Николаева Н.А., Горбаренко С.А. Особенности поставки и распределения кластогенного материала в Охотском море в позднечетвертичное время // Тихоокеанская геология, 2004, т. 23, № 1, с. 37—52.

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

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.

Дубинин А.В., Успенская Т.Ю., Римская-Корсакова М.Н., Демидова Т.П. Редкие элементы и изотопный состав Nd и Sr в марганцевых микроконкрециях Бразильской котловины Атлантического океана // Литология и полезные ископаемые, 2017, № 2, с. 99—120.

Иванова Ю.М., Михайлик П.Е., Михайлик Е.В., Зарубина Н.В., Блохин М.Г. Вещественный состав и условия формирования железомарганцевых корок хребта Зонне (Курильская котловина, Охотское море) // Геология и геофизика, 2019, т. 60 (9), с. 1292—1309.

Кузнецова А.И., Зарубина О.В. Оценка результатов атомно-эмиссионного анализа почв и донных грунтов по критериям качества, принятым в исследованиях в прикладной геохимии // Аналитика и контроль, 2004, т. 8, № 2, с. 144—151.

Левитан М.А., Лукша В.Л., Толмачева А.В. История седиментации в северной части Охотского моря в течение последних 1.1 млн лет // Литология и полезные ископаемые, 2007, № 3, с. 227—246.

Мартынов Ю.А., Кимура Дж.И., Ханчук А.И., Рыбин А.В., Чащин А.А., Мартынов А.Ю. Магматические источники четвертичных лав Курильской островной дуги: новые данные по изотопии стронция и неодима // ДАН, 2007, т. 416, № 5, с. 670—675.

Мельников М.Е. Месторождения кобальтоносных марганцевых корок. Геленджик, Южморгеология, 2005, 230 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., Деркачев А.Н., Чудаев О.В., Зарубина Н.В. Железомарганцевые корки подводных возвышенностей трога Кашеварова (Охотское море) // Тихоокеанская геология, 2009, т. 28, № 1, с. 32—43.

Михайлик П.Е., Ханчук А.И., Михайлик Е.В., Иванов М.В., Еловский Е.В., Мельников М.Е. Новые данные о концентрации ртути в железомарганцевых корках с подводных гор Северо-Западной Пацифики // ДАН, 2012, т. 447, № 5, с. 546—551.

Михайлик П.Е., Михайлик Е.В., Зарубина Н.В., Баринов Н.Н., Съедин В.Т., Леликов Е.П. Вещественный состав и распределение РЗЭ в железомарганцевых корках подводных возвышенностей Беляевского и Медведева (Японское море) // Тихоокеанская геология, 2014, № 5, с. 3—16.

Михайлик П.Е., Михайлик Е.В., Зарубина Н.В., Блохин М.Г. Распределение редкоземельных элементов и иттрия в гидротермально-осадочных железомарганцевых корках Японского моря по результатам фазового анализа // Геология и геофизика, 2017, т. 58 (12), с. 1928—1943.

Подводный вулканизм и зональность Курильской островной дуги / Ред. Ю.М. Пущаровский. М., Наука, 1992, 528 с.

Саттарова В.В., Астахов А.С., Колесник О.Н. Геохимические особенности поверхностного слоя донных отложений впадины Дерюгина Охотского моря // Геохимия, 2013, № 6, с. 529—540.

Саттарова В.В., Зарубина Н.В., Блохин М.Г., Марьяш А.А. Редкоземельные элементы в поверхностных осадках впадины Дерюгина Охотского моря // Тихоокеанская геология, 2014, т. 33, № 2, с. 109—117.

Сорокина О.А., Зарубина Н.В. Химический состав донных отложений среднего течения р. Амур // Тихоокеанская геология, 2011, т. 30, № 5, с. 105—113.

Тарарин И.А. Геологическое строение и модель формирования Курильской глубоководной впадины Охотского моря // Тихоокеанский рудный пояс: материалы новых исследований / Ред. А.И. Ханчук. Владивосток, Дальнаука, 2008, с. 308—320.

Успенская Т.Ю., Горшков А.И., Гавриленко Г.М., Сивцов А.В. Железомарганцевые корки и конкреции Курильской островной дуги: их строение, состав, генезис // Литология и полезные ископаемые, 1989, № 4, с. 30—40.

Чухров Ф.В., Горшков А.И., Дриц В.А. Гипергенные окислы марганца. М., Наука, 1989, 208 с.

Штеренберг Л.Е., Антипов М.П., Ильев А.Я., Александрова В.А., Сивцов А.В., Ильичева Л.В., Корина Е.А. Железомарганцевые образования Охотского моря // Изв. АН СССР. Сер. геол., 1987, № 12, с. 106—115.

Шульга Н.А. Особенности распределения *н*-алканов в системе Fe-Mn конкреции—осадок—поровая вода (рудная провинция Кларион-Клиппертон) // Литология и полезные ископаемые, 2017, № 6, с. 11—17.

Albarède F., Goldstein S.L., Dautel D. The neodymium isotopic composition of manganese nodules from the Southern and Indian oceans, the global oceanic neodymium budget, and their bearing on deep ocean circulation // Geochim. Cosmochim. Acta, 1997, v. 61, № 6, p. 1277—1291.

Artemova A.V., Sattarova V.V., Vasilenko Y.P. Distribution of diatoms and geochemical features of Holocene sediments from the Kuril Basin (Sea of Okhotsk) // Deep Sea Research Part II, 2018, v. 154, p. 10—23.

Bau M., Schmidt K., Koschinsky A., Hein J., Kuhn T., Usui A. Discriminating between different genetic types of marine ferro-manganese crusts and nodules based on rare earth elements and yttrium // Chem. Geol., 2014, v. 381, p. 1—9.

Bruland K.W. Oceanographic distributions of cadmium, zinc, nickel, and copper in the North Pacific // Earth Planet. Sci. Lett., 1980, v. 47, p. 176—198, doi:10.1016/0012-821X(80)90035-7.

Burton K.W., Vance D. Glacial-interglacial variations in the neodymium isotope composition of seawater in the Bay of Bengal recorded by planktonic foraminifera // Earth Planet. Sci. Lett., 2000, v. 176, p. 425—441.

Chen T.Y., Ling H.F., Hu R. Neodymium isotopes distribution and transport in the central North Pacific deep water // Chinese Sci. Bull., 2011, v. 56, p. 2243—2250.

Claude C., Suhr G., Hofmann A.W., Koschinsky A. U-Th chronology and paleoceanographic record in a Fe-Mn crust from the NE Atlantic over the last 700 ka // Geochim. Cosmochim. Acta, 2005, v. 69, p. 4845—4854.

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.

Dullo W.-Chr., Biebow N., Georgeleit K. SO178-KOMEX Cruise Report, 2004, 125 p.

Frank M., O'Nions R.K., Hein J.R., Banakar V.K. 60 Myr records of major elements and Pb–Nd isotopes from hydrogenous ferromanganese crusts: Reconstruction of seawater paleochemistry // Geochim. Cosmochim. Acta, 1999, v. 63, p. 1689—1708.

Frank M. Radiogenic isotopes: tracers of past ocean circulation and erosional input // Rev. Geophys., 2002, v. 40, p. 1—38.

German C.R., Klinkhammer G.P., Edmond J.M., Mura A., Elderfield H. Hydrothermal scavenging of rare-earth elements in the ocean // Nature, 1990, v. 345, p. 516—518.

Glasby G.P., Cherkashov G.A., Gavrilenko G.M., Rashidov V.A., Slovtsov I.B. Submarine hydrothermal activity and mineralization on the Kurile and western Aleutian island arcs, N.W. Pacific // Marine Geol., 2006, v. 231, p. 163—180.

Gutjahr M., Frank M., Stirling C.H., Klemm V., van de Flierdt T., Halliday A.N. Reliable extraction of a deepwater trace metal isotope signal from Fe–Mn oxyhydroxide coatings of marine sediments // Chem. Geol., 2007, v. 242, p. 351—370.

Halliday A.N., Davidson J.P., Holden P., Owen R.M., Olivarez A.M. Metalliferous sediments and the scavenging residence time of Nd near hydrothermal vents // Geophys. Res. Lett., 1992, v. 19, p. 761—764.

Hegner E., Tatsumoto M. Pb, Sr, and Nd isotopes in basalts and sulfides from the Juan de Fuca Ridge // J. Geophys. Res.: Solid Earth, 1987, v. 92, p. 11380—11386.

Hein J.R., Yeh H.W., Gunn S.H., Sliter W.V., Benninger L.M., Wang C.H. Two major Cenozoic episodes of phosphogenesis recorded in equatorial Pacific seamount deposits // Paleoceanogr. Paleoclimatol., 1993, v. 8, p. 293—311.

Hein J.R., Koschinsky A., Bau M., Manheim F.T., Kang J.-K., Roberts L. Cobalt-rich ferromanganese crusts in the Pacific // Handbook of marine mineral deposits / Ed. D.S. Cronan. Boca Raton, Florida, CRC Press, 2000, p. 239—279.

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

Hein J.R., Mizell K., Koschinsky A., Conrad T.A. Deep-ocean mineral deposits as a source of critical metals for high- and green-technology applications: comparison with land-based resources // Ore Geol. Rev., 2013, v. 51, p. 1—14.

Hein J.R., Spinardi F., Okamoto N., Mizell K., Thorburn D., Tawake A. Critical metals in manganese nodules from the Cook Islands EEZ, abundances and distributions // Ore Geol. Rev., 2015, v. 68, p. 97—116.

Hlawatsch S., Garbe-Schönberg C.D., Lechtenberg F., Manceau A., Tamura N., Kulik D.A., Kersten M. Trace metal fluxes to ferromanganese nodules from the western Baltic Sea as a record for long-term environmental changes // Chem. Geol., 2002, v. 182, p. 697—709.

Horner T.J., Schönbächler M., Rehkämper M., Nielsen S.G., Williams H., Halliday A.N., Xue Z., Hein J.R. Ferromanganese crusts as archives of deep water Cd isotope compositions // Geochem. Geophys., Geosyst., 2010, v. 11, p. 1—10.

Ito T., Komuro K. Paleoceanographic setting and preservation of buried manganese deposits in DSDP/ODP cores // Res. Geol., 2006, v. 50, p. 457—470.

Jacobsen S.B., Wasserburg G.J. Sm-Nd isotopic evolution of chondrites // Earth Planet. Sci. Lett., 1980, v. 50, p. 139—155.

Jeandel C., Bishop J.K., Zindler A. Exchange of neodymium and its isotopes between seawater and small and large particles in the Sargasso Sea // Geochim. Cosmochim. Acta, 1995, v. 59, p. 535—547.

Jeandel C., Arsouze T., Lacan F., Téchiné P., Dutay J.-C. Isotopic Nd compositions and concentrations of the lithogenic inputs into the ocean: A compilation, with an emphasis on the margins // Chem. Geol., 2007, v. 239, p. 156—164.

Jones K.M., Khatiwala S.P., Goldstein S.L., Hemming S.R., van de Flierdt T. Modeling the distribution of Nd isotopes in the oceans using an ocean general circulation model // Earth Planet. Sci. Lett., 2008, v. 272, p. 610—619.

KOMEX Cruise Report: RV Akademik M.A. Lavrentiev Cruise 29, Leg 1 and Leg 2 // GEOMAR Report 110. Kiel, 2003, v. 190, 176 p.

Koschinsky A., Halbach P., Hein J.R., Mangini A. Ferromanganese crusts as indicators for paleoceanographic events in the NE Atlantic // Geol. Rundsch., 1996, v. 85, p. 567—576.

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.

Marques A.F.A., Barriga F., Chavagnac V., Fouquet Y. Mineralogy, geochemistry, and Nd isotope composition of the Rainbow hydrothermal field, Mid-Atlantic Ridge // Miner. Deposita, 2006, v. 41, p. 52—67.

McLennan S.M. Rare earth elements in sedimentary rocks: influence of provenance and sedimentary processes // Geochemistry and mineralogy of the rare earth elements (Reviews in Mineralogy, v. 21) / Eds. B.R. Lipin, G.A. McKay. Washington, D.C., Mineralogical Society of America, 1989, p. 169—200.

Mills R.A., Elderfield H. Rare earth element geochemistry of hydrothermal deposits from the active TAG Mound, 26°N Mid-Atlantic Ridge // Geochim. Cosmochim. Acta., 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.

Nielsen S.G., Mar-Gerrison S., Gannoun A., LaRowe D., Klemm V., Halliday A.N., Burton K.W., Hein J.R. Thallium isotope evidence for a permanent increase in marine organic carbon export in the early Eocene // Earth Planet. Sci. Lett., 2009, v. 278, p. 297—307.

Piotrowski A.M., Goldstein S.L., Hemming S.R., Fairbanks R.G. Temporal relationships of carbon cycling and ocean circulation at glacial boundaries // Science, 2005, v. 307, p. 1933—1938.

Roberts N.L., Piotrowski A.M., McManus J.F., Keigwin L.D. Synchronous deglacial overturning and water mass source changes // Science, 2010, v. 327, p. 75—78.

Sattarova V.V., Aksentov K.I. Geochemistry of mercury in surface sediments of the Kuril Basin of the Sea of Okhotsk, Kuril-Kamchatka Trench and adjacent abyssal plain and northwest part of the Bering Sea // Deep-Sea Res. Part II, 2018, v. 154, p. 24—31.

Sclater F.R., Boyle E., Edmond J.M. On the marine geochemistry of nickel // Earth Planet. Sci. Lett., 1976, v. 31, p. 119—128, doi:10.1016/ 0012-821X(76)90103-5.

Sholkovitz E.R. The geochemistry of rare earth elements in the Amazon River estuary // Geochim. Cosmochim. Acta, 1993, v. 57, p. 2181—2190.

Siddall M., Khatiwala S., van de Flierdt T., Jones K., Goldstein S.L., Hemming S., Anderson R.F. Towards explaining the Nd paradox using reversible scavenging in an ocean general circulation model // Earth Planet. Sci. Lett., 2008, v. 274, p. 448—461.

Sorokin Yu.I., Sorokin P.Yu. Production in the Sea of Okhotsk // J. Plankton Res., 1999, v. 21, p. 201—230.

Toth J.R. Deposition of submarine crusts rich in manganese and iron // Geol. Soc. Am. Bull., 1980, v. 91, p. 44—54.

Twining B.S., Baines S.B., Vogt S., Nelson D.M. Role of diatoms in nickel biogeochemistry in the ocean // Global Biogeochem. Cycles, 2012, v. 26, GB4001, doi:10.1029/2011GB004233.

Usui A., Bau M., Yamazaki T. Manganese microchimneys buried in the Central Pacific pelagic sediments: evidence of intraplate water circulation? // Mar. Geol., 1997, v. 141, p. 269—285.

Usui A., Graham I.J., Ditchburn R.G., Zondervan A., Shibasaki H., Hishida H. Growth history and formation environments of ferromanganese deposits on the Philippine Sea Plate, northwest Pacific Ocean // Island Arc, 2007, v. 16, p. 420—430.

van de Flierdt T., Frank M., Halliday A.N., Hein J.R., Hattendorf B., Günther D., Kubik P.W. Lead isotopes in North Pacific deep water — implications for past changes in input sources and circulation patterns // Earth Planet. Sci. Lett., 2003, v. 209, p. 149—164.

van de Flierdt T., Hemming S.R., Goldstein S.L., Abouchami W. Radiogenic isotope fingerprint of Wilkes Land–Adélie Coast Bottom Water in the circum-Antarctic Ocean // Geophys. Res. Lett., 2006, v. 33, L12606.

Wang K.S., Shi X.F., Zou J.J., Kandasamy S., Gong X., Wu Y.H., Yan Q.S. Sediment provenance variations in the southern Okhotsk Sea over the last 180 ka: Evidence from light and heavy minerals // Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol., 2017, v. 479, p. 61—70.

Yang B., Zeng Z., Wang X. Characteristics of Sr, Nd and Pb isotopic compositions of hydrothermal Si-Fe-Mn-oxyhydroxides at the PACMANUS hydrothermal field, Eastern Manus Basin // Acta Oceanol. Sin., 2015, v. 34 (8), p. 27—34.

Zeng Z., Ouyang H., Yin X., Chen S., Wang X., Wu L. Formation of Fe–Si–Mn oxyhydroxides at the PACMANUS hydrothermal field, Eastern Manus Basin: Mineralogical and geochemical evidence // J. Asian Earth Sci., 2012, v. 60, p. 130—146.

Поступила в редакцию 11 октября 2019 г.,
подписана в печать 17 мая 2020 г.