

ГЕОХИМИЯ И ПРОБЛЕМЫ ГЕНЕЗИСА ЖЕЛЕЗОМАРГАНЦЕВЫХ ОБРАЗОВАНИЙ ОСТРОВНЫХ ДУГ ЗАПАДНОЙ ЧАСТИ ТИХОГО ОКЕАНА

© 2008 г. А. В. Дубинин*, Т. Ю. Успенская*, Г. М. Гавриленко**, В. А. Рашидов**

* *Институт океанологии им. П.П.Ширшова РАН
117997 Москва, Нахимовский проспект, 36*

* *Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН
683006 Петропавловск-Камчатский, бульв. Пуйна, 9*

E-mail: dubinin@ocean.ru

Поступила в редакцию 07.09.2007 г.

Рассмотрены химический и минеральный состав железомарганцевых отложений островных дуг (Курильской, Нампо, Марианской, Новобританской, Новогейбридской, Кермадек) в западной части Тихого океана. В результате исследования было показано, что железомарганцевые отложения имеют гидротермальный и/или гидrogenный генезис. Первые формируются благодаря гидротермальному поступлению оксигидроксидов железа и марганца путем цементации вулканотерригенного вещества в осадках. Часть железа в виде оксигидроксидов может быть получена за счет процессов гальмиролиза вулканокластиков. Корки на этой стадии формирования характеризуются весьма низкими содержаниями редких и рассеянных элементов, состав редкоземельных элементов (РЗЭ) наследует состав вулканотерригенного вещества, а в качестве минералов оксигидроксидов марганца встречаются тодорокит и “Са-бернесит”. Величина Mn/Fe возрастает с удалением от источника гидротерм или в связи с затуханием гидротермальной деятельности.

Гидrogenные железомарганцевые корки характеризуются высокими содержаниями микроэлементов, как марганцевой группы (Co, Ni, Tl, Mo), так и железистой (РЗЭ, Y, Th). Минеральный состав гидrogenных корок представлен Fe-вернадитом и Mn-феррооксигитом. Обнаружены и исследованы гидrogenные корки изначально гидротермального происхождения. Впервые изучена корка В30–72–10 (подводная кальдера Маколи, островная дуга Кермадек) с аномально высоким содержанием кобальта (2587 г/т) и других микроэлементов, связанных с марганцем, при полном отсутствии оксигидроксидов железа гидrogenного генезиса.

ВВЕДЕНИЕ

Обособления оксигидроксидов железа и марганца (корки и конкреции) на дне океанов и морей представляют постоянный интерес для исследователей. Являясь хорошими сорбентами, оксигидроксиды железа и марганца накапливают значительные количества редких и рассеянных элементов, которые могут представлять в будущем экономический интерес.

Значительные накопления редких и рассеянных элементов имеются лишь в пелагических корках и конкрециях, которые представлены, в основном, гидrogenным и/или гидrogenно-диагенетическим веществом оксигидроксидов железа и марганца. В приконтинентальном типе литогенеза железомарганцевые образования менее богаты редкими элементами, что косвенно связывается с более высокой, в сравнении с пелагиалью, скоростью их роста. Микроэлементный состав железомарганцевых образований в океанах и морях зависит при прочих равных условиях от соотношения содержаний марганца и железа (Mn/Fe). Рост величины Mn/Fe в пе-

лагических конкрециях связан с разной подвижностью Mn^{2+} и Fe^{3+} в реакциях раннего диагенеза, так как в равновесных условиях восстановление Fe^{3+} при наличии в системе конкреция – вмещающий осадок Mn^{4+} невозможно. В приконтинентальном типе литогенеза восстановленный марганец в условиях высоких потоков органического вещества в осадки перемещается в придонную воду, а в осадках обычно обнаруживаются железистые или слабомарганцовистые оксигидроксидные отложения. В ходе нормальной седиментации процессы формирования состава железомарганцевых образований в океанах и морях осложняются влиянием гидротермального источника вещества в зонах спрединга и субдукции коры литосферных плит, а также в зонах внутриплитного вулканизма. Гидротермы выносят в придонные окисленные воды океанов и морей значительные количества восстановленного железа и марганца. Окисление основной массы растворенного Fe^{2+} происходит за первые минуты [1], что приводит к разделению железа и марганца в осадочном процессе, так как последний может переноситься на значительные расстояния из-за низкой скорости окисления [2].

В результате вблизи выхода гидротерм часто формируются железистые (охристые) отложения или же существенно марганцевые быстрорастущие корки, если процессы смешения гидротермального раствора и морской воды происходят под океанским (морским) дном. Изменение вкладов гидротермального и гидрогенного вещества приводит к изменению состава железомарганцевых отложений, что сказывается как на соотношении Mn/Fe, так и на составе и содержании микроэлементов. Высокие потоки железа и марганца гидротермального происхождения приводят к формированию железомарганцевых отложений с низким содержанием микроэлементов (например, кобальта) [3].

Настоящая работа посвящена исследованию минерального и химического состава железомарганцевых отложений островных дуг западной части Тихого океана. Седиментогенез в данном районе океана осложнен как вулканической, так и связанной с ней гидротермальной деятельностью. В результате в непосредственной близости друг от друга формируются железомарганцевые отложения, существенно различающиеся по составу и генезису. Задача данного исследования состоит в сравнительном изучении железомарганцевых корок отдельных районов, значительно разделенных географически: от Курильской островной дуги на севере до островной дуги Кермадек на юге. Всего в данной работе изучены 24 образца железомарганцевых образований. По одному образцу отобрано на вулкане Ушишир и на подводной горе хребта Шокальского у о. Уруп (Курильская островная дуга), четыре – на различных участках островной дуги Нампо, пять образцов – на склонах подводного вулкана Эсмэральда (Марианская островная дуга). Шесть образцов исследованы из донных отложений бухты Матупи (Новобританская островная дуга), один образец с подводного вулкана у о. Эпи (Новогебридская островная дуга), пять образцов драгированы в пределах различных геологических структур островной дуги Кермадек. Проанализирован также один образец, отобранный на банке Шарлотт в окраинном Южно-Китайском море (рис. 1). Конечной целью такого сравнительного изучения является определение генезиса железомарганцевых отложений, места находок которых часто близко расположены друг от друга. При этом степень влияния на их состав различных источников вещества приводит к вариациям в минеральном составе и в степени накопления микроэлементов.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Материал для исследования получен в основном драгированием в экспедициях НИС “Вулканолог” и “Академик Несмеянов”. Координаты и местоположение отбора проб, краткое описание и номера образцов с глубиной отбора показаны в табл. 1 и на рис. 1. Для определения химического состава пробы

в случае визуальной однородности материала отбирались с поверхности образца (< 5 мм). При различиях верхней и нижней частей корки В30–72–10 были отобраны две пробы (номера соответственно 1 и 2 в табл. 2 и на рис. 2а). В бухте Матупи (о. Новая Британия) были исследованы железомарганцевые трубчатые образования, по которым двигались гидротермальные растворы. При ближайшем рассмотрении некоторые из них имели слоистое строение, а внутренняя часть трубок была заполнена осадочным материалом, который, очевидно, попал внутрь после затухания гидротермальной деятельности, то есть, прекращения циркуляции в (через) них термальных растворов (рис. 2б). В одном таком образце (Н18–21) удалось отобрать железистый внешний, марганцовистый внутренний слой трубки и материал, предположительно характеризующий осадочный материал бухты, заполнивший внутреннюю часть трубки (соответственно образцы 1, 2 и 3 в табл. 2 и на рис. 2б). Внутренний слой трубки был весьма тонким (менее 1 мм) и отличался от железистого внешнего слоя (толщиной 1–3 мм) черным цветом (рис. 2б).

До химического анализа воздушно-сухие пробы железомарганцевых образований были растерты. Навеска вещества исследуемых отложений (30–50 мг) двукратно обрабатывалась смесью концентрированных HF, HNO₃ и HClO₄ в стеклоуглеродных тиглях при температуре 160–180°C до полного упаривания. Оксид марганца (IV), выпадающий в осадок в ходе разложения Fe–Mn рудных отложений, восстанавливали 1 мл 6М HCl. После упаривания до влажных солей, пробы переводили в 5% по объему раствор HNO₃ и в таком виде использовали для анализа PЗЭ, Li, Be, Ga, Rb, Sr, Cd, Cs, Ba, Mo, W, Tl, Pb, Y, U и Th методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на приборе PlasmaQuad PQ2STE фирмы Fisons Instruments [4, 5]. Железо, Mn, Co, Ni, Cu, Zn и Al в тех же пробах были проанализированы методом атомно-абсорбционного анализа на приборе SpectrAA220 фирмы Varian. Точность определения была не хуже 3 отн. %. Фосфор определяли спектрофотометрически по интенсивности окраски синего фосфоромолибденсурьмяного комплекса. Воспроизводимость анализа составила 3 отн. %. Правильность применяемых методик контролировали анализом образцов стандартного состава СДО–9 (красная глубоководная глина), СДО–5 (железомарганцевая конкреция) и СДО–2 (вулканотерригенный ил). Полученные данные по химическому составу железомарганцевых отложений приводятся в табл. 2.

Анализ минерального состава проб проводился методом просвечивающей аналитической электронной микроскопии (микродифракция электронов и энергодисперсионный анализ) (аналитик А.В.Сивцов, ИГЕМ РАН) и методом изучения в прозрачных шлифах. Результаты проведенных ис-

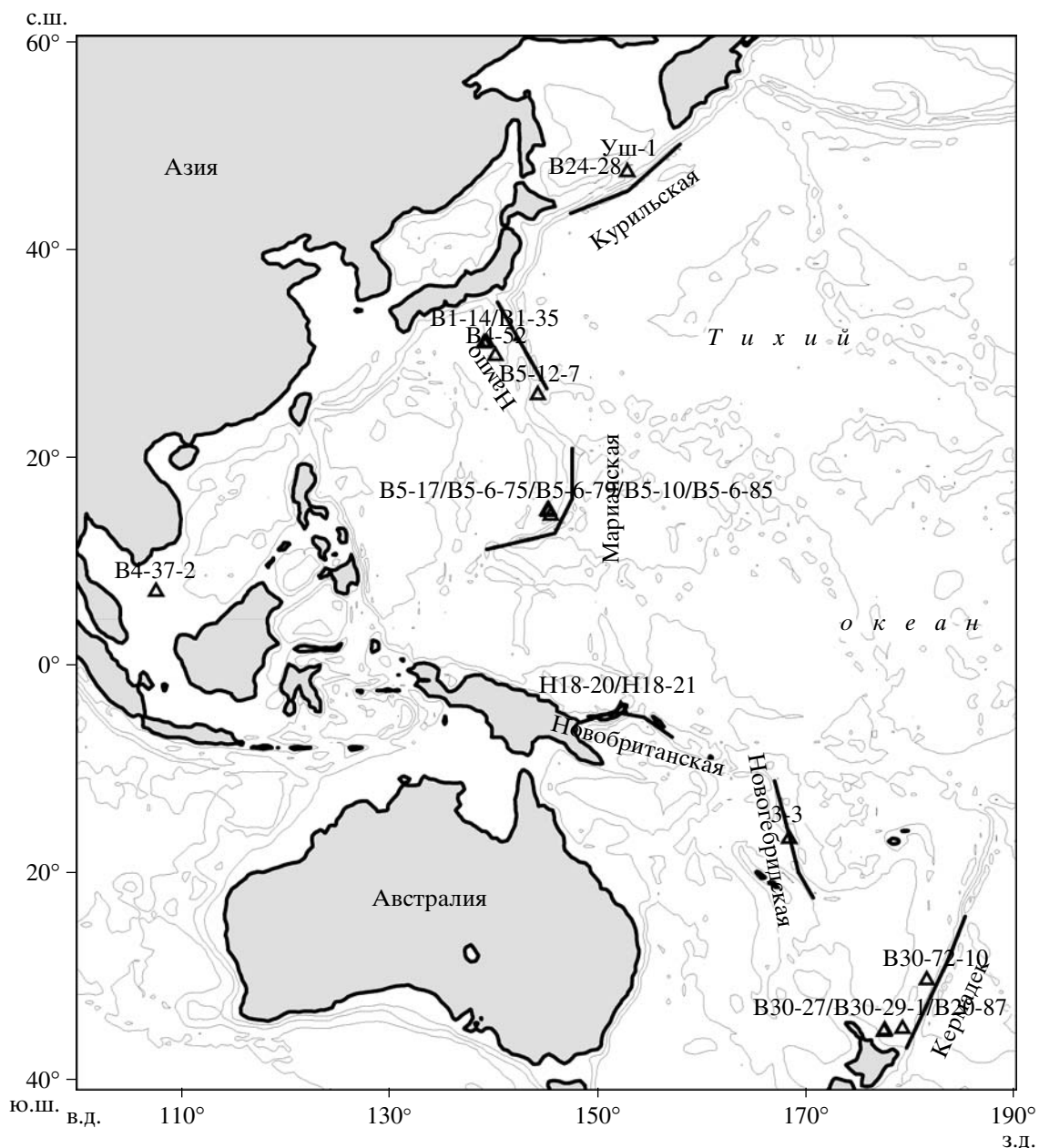


Рис. 1. Карта западной части Тихого океана с указанием островных дуг и местоположением на них исследованных железомарганцевых отложений.

следований минерального состава приводятся в табл. 3.

РЕЗУЛЬТАТЫ АНАЛИЗА

Из табл. 2 можно видеть, что в изученных образцах железо варьирует от 4.94 до 38.1%, а марганец от 0.09 до 30.1%. Величина Mn/Fe меняется от 0.002 до 6.08. Минимальная величина Mn/Fe характерна для корки B4-37-2, отобранной в Южно-Китайском море на банке Шарлотт вне района островных дуг. На корке, содержащей 38.1% железа, находящемся в ос-

новном, по-видимому, в гетите и гематите (табл. 3), обнаружены остатки донных организмов. Содержание в ней марганца (0.09%) находится на уровне, характерном для терригенных отложений приконтинентального типа литогенеза (0.056%) [6]. То есть, видимо, оксигидроксидные формы марганца в ней практически отсутствуют.

Вариации алюминия также достигают заметных величин: от 0.51% в корке B30-29-1, поднятой на хребте Колвилл (островная дуга Кермадек), до 9.59% в корке B5-6-79, отобранной на подводном вулкане Эсмеральда (Марианская островная дуга).

Таблица 1. Координаты, район Тихого океана и глубина отбора образцов железомарганцевых рудных образований

№ образца	Координаты	Глубина, м	Район	Краткое описание
<i>Курильская островная дуга</i>				
Уш-1	47° 30.6' с.ш., 152° 49.0' в.д.	0–50	Бухта Кратерная	Плотный туфопесчаник-туфогравелит с темно-коричневым железистым цементом
В24–28	45° 55' с.ш., 149° 55.5' в.д.	975	Подводный хребет Шокальского, подводная гора у о. Уруп	Fe–Mn образования размером 3 × 2 × 2 см
<i>Островная дуга Нампо</i>				
В1–14	31° 06.7' с.ш., 139° 19.2' в.д.	1190	Скалы Смита	Железомарганцевые корки с черной волнистой поверхностью, подняты дночерпателем
В1–35	31° 01' с.ш., 139° 03.5' в.д.	960		Вулканисты (лавы) с железомарганцевой коркой толщиной от 1 до 5 см
В1–52	29° 48.7' с.ш., 140° 09.2' в.д.	800	Подводная вулканическая группа Софу	Тонкие пластинки вулканического стекла (0.5–1 см), сцементированные оксигидроксидами железа
В5–12–7	26° 02' с.ш., 144° 13.5' в.д.	870	Поднятие, отделяющее Идзу-Боннинский желоб от ложа Тихого океана	Железомарганцевая корка лепешковидной формы диаметром 15 см с внутренним концентрическим строением
<i>Марианская островная дуга</i>				
В5–6–75	14° 53.9' с.ш., 145° 08.6' в.д.	1740	Подводный вулкан Эсмеральда	Туфопесчаник с черным цементом оксигидрокси- дов Fe и Mn
В5–6–79	14° 55.4' с.ш., 145° 14.4' в.д.	800–850		Туфогравелит с черным цементом оксигидрокси- дов Fe и Mn
В5–6–85	14° 57.2' с.ш., 145° 15.15' в.д.	250–315		Налет из оксигидрокси- дов железа на обломках вулканистов желтого и красно-коричневого цвета мощностью от долей мм до 1.5 мм
В5–10	14° 25.5' с.ш., 145° 28.3' в.д.	1650		Fe–Mn корка темно-коричневого цвета на алевритах
В5–17	14° 48.0' с.ш., 145° 16.3' в.д.	1740		Плотная Fe–Mn корка черного цвета толщиной от 5 до 15 мм
<i>Южно-Китайское море</i>				
В4–37–2	07° 08.8' с.ш., 107° 34.5' в.д.	70	Банка Шарлотт	Красно-бурые корки (3–4 см) оксигидрокси- дов железа с остатками донных организмов
<i>Островная дуга Новая Британия</i>				
Н18–20/2	04° 14.0' ю.ш., 152° 12.0' в.д.	0–50	Бухта Матупи, кальдера Рабаул	Туфогравелиты и туфопесчаники с преимуще- ственно железистым цементом
Н18–20/36				Трубочатые образования, инкрустирующие подводные выходы вулканических газов и термальных вод самых замысловатых форм, часто заполненные осадочным материалом
Н18–20/3а				
Н18–21				
<i>Островная дуга Новые Гебриды</i>				
Э-3	16° 39.5' ю.ш., 168° 21.5' в.д.	430	Подводный вулкан у острова Эпи	Рыхлые, непрочные плитки от первых мм до 10 мм охристого цвета
<i>Островная дуга Кермадек</i>				
В30–27	35° 05.7' ю.ш., 177° 31.5' в.д.	1250	Юго-восточный склон и осевая части подводного хребта Колвилл	Fe–Mn корки от 2 до 12 мм толщиной, покрывающие обломки вулканистов
В30–29–1	35° 13.8' ю.ш., 177° 27.8' в.д.	1500		Fe–Mn корка эллипсоидной формы (32 × 58 мм), рыхлая, непрочная, с небольшой примесью вулканического пепла (около 1%)
В30–72–10	30° 16.6' ю.ш., 178° 26.3' в.д.	400	Подводная кальдера Маколи	Fe–Mn корка на вулканистах толщиной до 35 мм с верхней черной и нижней темно-бурой поверхностью
В30–87–9	34° 57.3' ю.ш., 179° 14.3' в.д.	1300	Подводный вулкан Сайлент-1	Fe–Mn корки на обломках вулканистов толщиной до 10 мм

Таблица 2. Содержание химических элементов в железомарганцевых образованиях островных дуг западной части Тихого океана. Железо, марганец, алюминий и фосфор приведены в %, остальные элементы в г/т.

Элемент	Ущ-1	В24-28	В1-14	В1-35	В1-52	В5-12-7	В5-6-75	В5-6-79	В5-6-85	В5-10	В5-17	В4-37-2
Fe	7.83	17.6	4.94	16.3	16.5	16.3	7.44	6.02	16.4	20.4	16.8	38.1
Mn	0.13	12.7	30.1	14.3	0.18	19.1	7.42	4.63	0.90	13.3	18.2	0.09
Al	8.00	2.15	2.02	2.04	6.93	1.16	7.35	9.59	7.09	1.79	0.73	3.57
P	0.23	0.48	0.19	0.52	0.17	0.66	0.08	0.05	0.11	0.53	0.58	0.30
Co	11	1374	1673	1945	23	5252	89	48	70	2065	5481	13
Cu	18	196	531	340	48	407	970	84	245	370	333	9
Ni	1	1237	2271	3191	н.о.	2417	32	46	3	1662	2917	32
Zn	56	479	690	575	70	630	102	64	93	501	475	199
Ga	15.9	10.0	15.0	8.7	15.8	9.8	20.5	18.1	17.6	8.1	7.0	12.1
Rb	9	9	21	9	5	4	12	7	12	7	4	86
Sr	363	1156	791	1126	187	1357	378	467	375	1311	1287	73
Y	18	147	49	137	30	167	23	10	21	175	190	4
Mo	17	61	445	300	66	455	33	11	15	216	378	2
Cd	0.2	2.1	12.5	4.8	0.6	5.5	0.7	3.8	0.4	3.4	3.5	0.1
Cs	0.5	0.4	3.0	0.6	н.о.	0.5	0.2	0.1	0.2	0.6	0.2	5.9
Ba	192	1426	6542	1010	90	1110	288	171	234	1179	963	165
W	н.о.	64	149	48	н.о.	86	н.о.	2	н.о.	40	69	н.о.
Tl	0.5	15.5	155	109	0.8	76.6	1.8	1.3	0.9	50.4	104	0.4
Pb	13	578	319	1731	8	1968	8	3	10	1223	1574	18
Bi	н.о.	5.4	2.6	19.4	н.о.	28.8	н.о.	н.о.	н.о.	8.8	15.6	н.о.
Th	0.61	25.7	6.34	31.0	0.37	34.3	0.78	0.46	0.80	19.0	27.9	6.02
U	1.20	11.2	3.73	13.1	2.74	18.2	1.09	0.34	0.85	12.0	15.6	2.87
La	4.5	234	54.6	198	5.1	254	6.8	3.6	6.7	249	289	8.8
Ce	10.8	744	131	839	12.7	870	14.9	7.7	15.1	492	596	16.8
Pr	1.62	60.5	10.8	39.5	1.93	54.2	2.23	1.09	2.20	54.5	57.7	1.89
Nd	7.57	254	46.9	169	10.3	227	10.6	5.0	10.1	231	242	6.5
Sm	2.15	57.7	9.79	35.3	3.23	48.3	3.22	1.53	3.11	49.6	51.2	1.2
Eu	0.87	14.2	1.57	9.31	1.10	12.5	1.07	0.60	1.06	13.0	13.7	0.21
Gd	2.71	54.9	11.3	40.3	4.11	51.2	3.73	1.74	3.63	52.7	55.7	0.81
Tb	0.43	8.23	1.69	6.11	0.69	7.81	0.66	0.29	0.57	7.91	8.27	0.12
Dy	3.00	47.0	10.2	36.4	4.58	46.9	3.98	1.80	3.76	48.6	51.1	0.70
Ho	0.67	8.20	2.01	7.13	0.97	8.77	0.82	0.35	0.75	8.77	9.64	0.11
Er	1.94	23.7	6.24	21.7	3.28	26.0	2.73	1.18	2.31	27.0	29.4	0.44
Tm	0.31	3.39	0.87	3.18	0.50	3.88	0.37	0.15	0.37	3.85	4.24	0.06
Yb	2.00	22.0	5.67	20.1	3.11	23.8	2.49	1.03	2.25	25.4	26.9	0.45
Lu	0.32	3.40	0.94	3.08	0.55	3.77	0.39	0.18	0.37	3.86	4.30	0.11
Mn/Fe	0.02	0.72	6.08	0.88	0.01	1.17	1.00	0.77	0.06	0.65	1.08	0.002

Таблица 2. Окончание

Элемент	Н18–20/2	Н18–20/3		Н18–21			Э–3	В30–27	В30–29–1	В30–72–10		В30–87–9
		а	б	1	2	3				1	2	
Fe	11.8	16.3	17.7	22.7	16.4	9.21	15.9	13.0	19.1	7.52	10.7	23.1
Mn	0.23	0.35	0.13	4.35	21.4	1.05	0.27	14.2	18.7	7.40	0.27	10.9
Al	6.60	5.59	6.78	4.95	1.03	6.66	5.36	2.01	0.51	7.65	8.46	1.66
P	0.21	0.72	0.13	0.15	0.15	0.21	0.29	0.32	0.59	0.05	0.12	0.56
Co	24	19	9	14	157	16	11	1264	3492	2587	97	962
Cu	40	19	24	43	39	19	35	890	346	4148	250	366
Ni	1	2	н.о.	5	97	4	3	4453	3011	490	38	1423
Zn	297	386	185	1236	2298	364	58	841	611	120	76	635
Ga	15.7	14.0	15.6	13.0	7.1	15.8	13.5	10.5	8.0	19.2	19.1	6.6
Rb	32	26	28	33	19	38	59	9	2	7	9	5
Sr	346	369	379	398	516	316	206	980	1451	291	271	1172
Y	28	28	20	24	14	38	27	48	193	25	18	153
Mo	12	11	5	7	54	7	26	190	447	292	11	220
Cd	0.2	0.4	н.о.	0.3	0.9	0.4	0.3	9.3	4.0	0.7	0.1	2.9
Cs	2.8	3.8	2.9	8.1	2.6	1.7	1.4	0.6	0.1	0.4	0.3	0.1
Ba	350	269	316	217	772	372	471	1686	1142	672	143	1170
W	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	32	86	н.о.	н.о.	39
Tl	0.4	0.3	0.2	0.3	4.7	0.9	1.2	114	117	1.0	0.1	29.5
Pb	9	8	8	8	2	8	16	358	1838	3	3	971
Bi	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	0.1	2.2	18.4	н.о.	н.о.	6.8
Th	1.19	0.84	1.09	0.77	0.20	1.49	3.08	2.03	15.7	0.39	0.49	9.58
U	3.25	3.07	1.43	3.45	9.86	3.16	2.90	5.69	15.0	1.50	1.35	11.0
La	8.9	8.2	9.4	7.2	2.0	11.3	14.6	26.0	265	3.9	3.9	166
Ce	21.2	21.1	23.6	17.5	5.0	26.9	35.8	102	465	7.7	9.2	349
Pr	3.03	3.19	3.45	2.49	0.83	4.03	4.93	4.37	47.0	1.28	1.42	29.7
Nd	15.1	16.4	16.0	11.3	4.4	19.0	20.6	18.9	199	6.6	7.3	128
Sm	4.59	4.51	3.49	2.95	1.31	5.78	4.84	3.9	38.2	2.0	2.2	25.7
Eu	1.34	1.48	1.13	0.95	0.31	1.74	0.97	0.84	10.2	0.67	0.77	7.13
Gd	5.02	5.14	3.67	3.58	1.88	6.14	4.93	5.42	44.8	2.60	2.57	31.4
Tb	0.80	0.81	0.56	0.54	0.33	1.06	0.76	0.85	6.77	0.43	0.47	4.81
Dy	5.39	5.29	3.89	3.85	2.16	7.50	4.73	6.03	43.5	3.00	2.97	32.0
Ho	1.07	1.05	0.73	0.81	0.44	1.40	0.88	1.39	8.49	0.60	0.54	6.37
Er	3.50	3.25	2.46	2.57	1.56	4.91	3.10	4.75	27.8	1.97	2.00	20.9
Tm	0.53	0.50	0.33	0.41	0.22	0.75	0.48	0.73	4.10	0.29	0.25	3.14
Yb	3.84	3.72	2.47	2.78	1.43	5.25	2.99	4.95	25.7	1.73	1.82	19.8
Lu	0.61	0.58	0.40	0.52	0.25	0.82	0.46	0.89	3.95	0.34	0.32	3.35
Mn/Fe	0.02	0.02	0.01	0.19	1.31	0.11	0.02	1.09	0.98	0.98	0.03	0.47

Н.о. – содержание элемента находится ниже предела обнаружения метода для данного элемента.

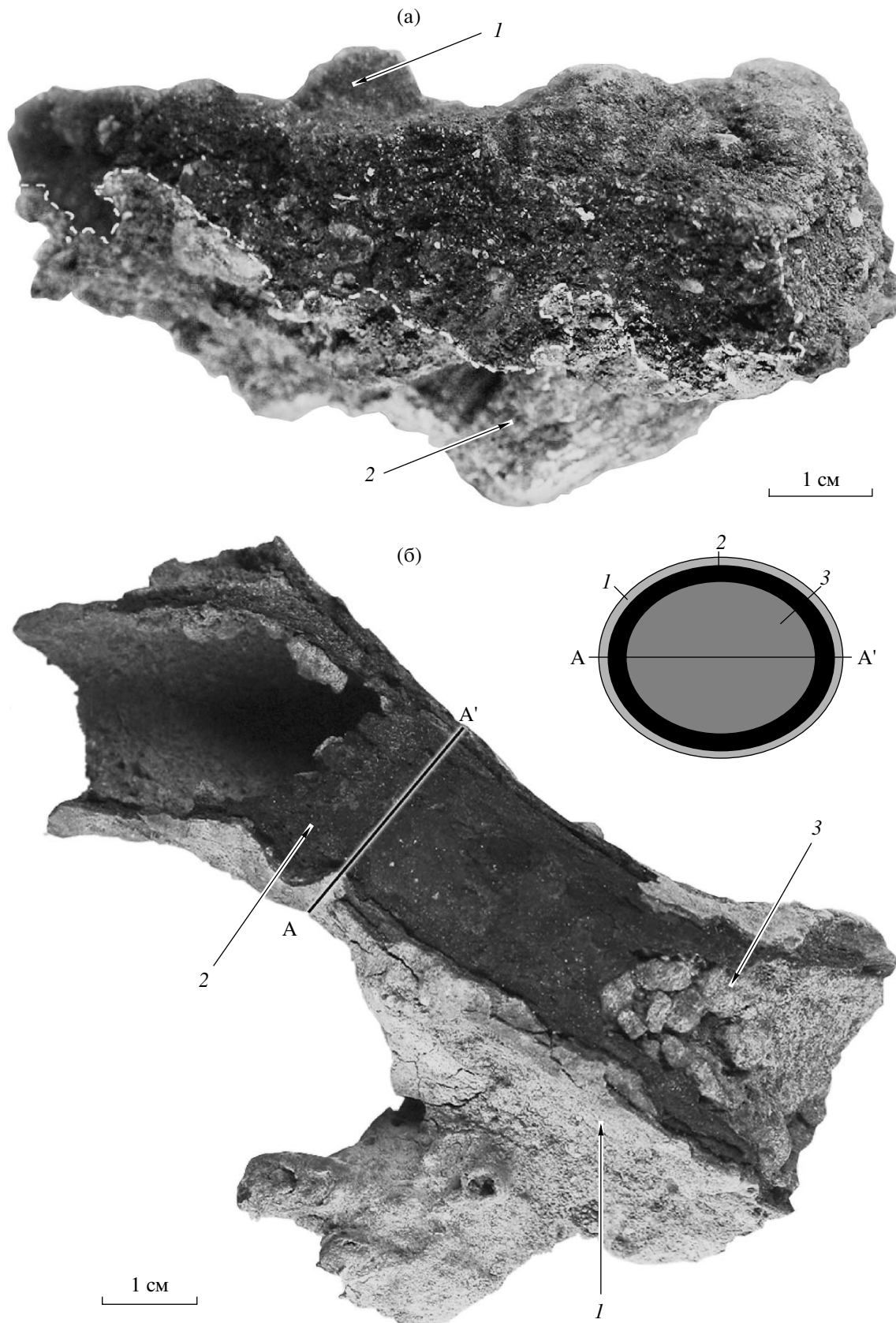


Рис. 2. Внешний вид (сбоку) железомарганцевой корки В30–72–10 из подводной кальдеры Маколи (а) и трубчатого образования со дна бухты Матупи Н18–21 (б). Стрелками показаны места отбора проб с номерами образцов.

Таблица 3. Минеральный состав образцов железомарганцевых образований островных дуг западной части Тихого океана

№ образца	Цвет образца	Минеральный состав
Уш-1	Буро-черный	Оксигидроксиды железа, стекло частично палагонитизировано, в стекле встречаются кварц, калиевый полевоый шпат, плагиоклаз, по составу стекла – андезито-дацит, во вкрапленниках - плагиоклаз, клинопироксен, роговая обманка
B24–28	Черно-бурый	Fe-вернадит, Mn-фероксигит, примесь слабоупорядоченного бузерита-2 (10Å рефлексы проявлены плохо) и Fe-X фазы
B1–14	Черно-бурый	Fe-вернадит, вернадит по тодорокиту, неупорядоченный тодорокит, примеси: Mn-фероксигит, тодорокит, Fe-X-фаза
B1–35	Черный	Fe-вернадит, вернадит, полуупорядоченный асболан-бузерит
B1–52	Рыжий	Плохо раскристаллизованный оксигидроксид Fe, иногда в виде глобул, между частицами вулканокластиков преимущественно андезит-дацитового состава с вкрапленниками плагиоклаза и пироксена
B5–12–7	Черно-бурый	Вернадит, Fe-вернадит, Mn-фероксигит, асболан-бузерит (Ni)
B5–6–75	Черный	Слабоупорядоченный “Са-бернессит” (базисные рефлексы расщеплены; дополнительная слабая сетка рефлексов проявлена плохо), вернадит, неупорядоченный тодорокит, коричнево-зеленое иногда бурое стекло пузырчатой структуры (иногда с микролитами плагиоклаза) с вкрапленниками плагиоклаза, пироксена и оливина базальтового состава сцементировано оксигидроксидами
B5–6–79	Черный	“Са-бернессит” (тонкодисперсный неупорядоченный в смеси со слоистыми силикатами), вернадит, Fe-вернадит, бледно-зеленое пузырчатое стекло с вкрапленниками плагиоклаза, пироксена и оливина базальтового состава, встречаются обломки палагонитизированных стекол с выделением оксигидроксида железа
B5–6–85	Буро-рыжий	Фероксигит (Fe ≫ Mn) и протофероксигит, ферригидрит и протоферригидрит (Mn отсутствует), оксигидроксиды цементируют коричневатое-зеленое стекло (туф) с вкрапленниками плагиоклаза, пироксена и оливина базальтового состава
B5–10	Черно-бурый	Fe-вернадит, Mn-ферроксицит
B5–17	Черно-бурый	Fe-вернадит, Fe-x фаза (с Si), Mn-фероксигит, гетит
B4–37–2	Рыжий	Гетит (агрегаты мелких игольчатых кристалликов), гематит (дисперсный)
H18–20/2	Рыжий	Много слоистых силикатов (в том числе нонтронита), плохо раскристаллизованная Si-Fe-масса, гетит, стекло андезит-дацитового состава пузырчатой структуры с вкрапленниками плагиоклаза и пироксена
H18–20/3(a)	Рыжий	Протофероксигит (Fe ≫ Mn), стекло базальтового состава с вкрапленниками плагиоклаза, пироксена и оливина
H18–20/3(б)	Рыжий	Много нонтронита и других слоистых силикатов, плохораскристаллизованная Si-Fe масса (иногда с Mn), гетит (агрегаты мелких игольчатых частиц)
H18–21(1)	Рыжий	Плохораскристаллизованная Si-Fe масса (нонтронит), ферригидрит, встречаются обломки кислого стекла (дацит), отдельные обломки плагиоклаза и пироксена, покрытые каймами оксигидроксида железа, оксигидроксид железа слагает слои переменной толщины, переслаиваясь с нонтронитом по окружности трубчатого образования
H18–21(2)	Черный	Неупорядоченный тодорокит, асболан-бузерит, оксигидроксиды марганца переслаиваются с оксигидроксидами железа, дендриты оксигидроксида марганца в тонком кальцитовом прослое внутри трубчатого образования
Э-3	Рыжий	Плохораскристаллизованная Si-Fe масса, гетит, стекло кислого состава (андезито-дацит), по форме обломков – пепловый туф, встречаются вкрапленники пироксена и плагиоклаза (мало)
B30–27	Черно-бурый	Fe-вернадит, следы асболан-бузерита
B30–29–1	Черный	Fe-вернадит, вернадит
B30–72–10(1)	Черно-бурый	Fe-вернадит, вернадит, марганцевые оксигидроксиды в виде тонкой пленки с фрамбоидальной структурой, вулканокластиковая представлена порфиоровыми базальтами (плагиоклаз) с микролитовой (плагиоклаз) структурой основной массы, встречаются отдельные обломки плагиоклаза, клинопироксена (авгит) и оливина, редкие обломки палагонитизированных стекол с отдельными скоплениями оксигидроксида железа
B30–72–10(2)	Светло-коричневый	Вулканокластиковая представлена порфиоровыми (плагиоклаз) базальтами с микролитовой (плагиоклаз) структурой основной массы, встречаются отдельные обломки плагиоклаза, клинопироксена и оливина, редкие обломки палагонитизированных стекол с отдельными скоплениями оксигидроксида железа по ним
B30–87–9	Буро-черный	Fe-вернадит, Fe-x фаза, Mn-фероксигит, гетит, примесь асболан-бузерита

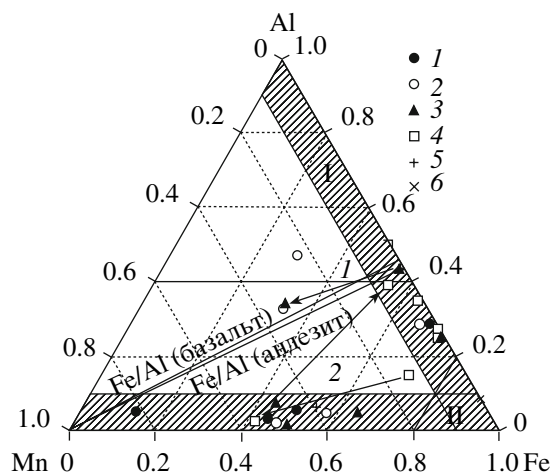


Рис. 3. Составы железомарганцевых образований островных дуг западной части Тихого океана на тройной диаграмме в координатах Fe–Mn–Al: 1 – островная дуга Нампо, 2 – Марианская островная дуга, 3 – островная дуга Кермадек, 4 – бухта Матупи, остров Новая Каледония, 5 – Курильская островная дуга, 6 – банка Шарлотт, Южно-Китайское море. Приведены средние значения величины Fe/Al для островодужных базальтов и толеитов [7]. Цифрами у стрелок показаны изменения составов железомарганцевой корки В30–72–10 (от нижней части к верхней) (1) и рудоподводящей трубки Н18–21 (от внешнего слоя внутрь трубки) (2).

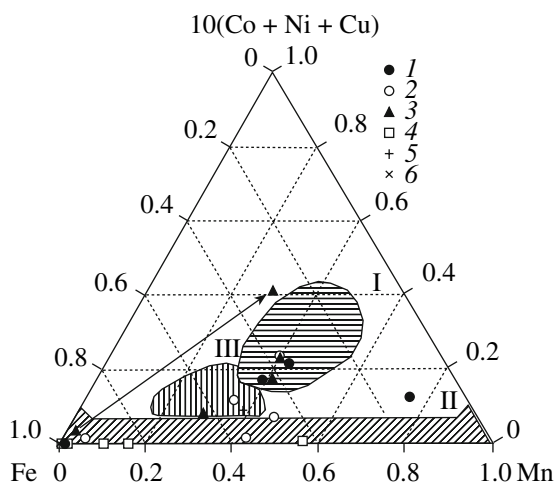


Рис. 4. Составы железомарганцевых образований островных дуг западной части Тихого океана на тройной диаграмме в координатах Fe–Mn– $10 \times (\text{Co} + \text{Ni} + \text{Cu})$. I – поле глубоководных пелагических конкреций и гидротермальных корок, II – поле гидротермальных железомарганцевых отложений; III – поле гидротермальных металлоносных осадков и диагенетических конкреций окраин пелагиали океанов [11, 12]. Стрелкой показано изменение состава железомарганцевой корки В30–72–10 от нижней поверхности к верхней. Условные обозначения приведены к рис. 3.

Макроскопические исследования и изучение образцов в прозрачных шлифах показали, что повышенные содержания алюминия связаны с наличием вулканокластического материала базальтового и андезитового составов. Составы всех изученных корок показаны на рис. 3 на тройной диаграмме в координатах Fe–Mn–Al. Систематизация состава корок по соотношению рудных компонентов (железа, марганца) и вулканотерригенной составляющей (алюминия) позволила отметить, что вне зависимости от географического местоположения железомарганцевых отложений их можно условно разделить на три группы: 1 – с низким содержанием марганца (менее 10% от суммы содержания алюминия, железа и марганца), 2 – с низким содержаниями алюминия (по тому же критерию), и 3 – четыре образца занимают промежуточное положение между двумя группами. Как можно видеть, в первой группе образцов Fe/Al отношение не ниже, чем в островодужных базальтах и андезитах. На рис. 3 показаны средние значения Fe/Al для базальтов и андезитов, однако, разброс этой величины в вулканогенном материале (базальтовые, андезитовые, риолитовые стекла, дацитовые лапилли и бомбы) из осадков Марианской островной дуги может быть гораздо шире: 1.1–0.27 [8].

В группу два попадают образцы в основном с низким содержанием алюминия и близким к 1 отношению Mn к Fe, что позволяет предположить, что эти корки гидротермального генезиса [9, 10]. Однако и в этой группе нужно выделить два образца: В1–14 (островная дуга Нампо) и Н18–21/2 (бухта Матупи). Первый отличается высоким содержанием марганца (30.1%), Mn/Fe = 6.08; второй близкий по составу к гидротермальным коркам, но морфологически от них отличается: представляет внутренний марганцевый прослой в рудоподводящей трубке. Таким образом, систематизация исследуемых отложений по соотношению рудных и нерудных компонентов не позволяет их разделить на образования, различающиеся по морфологии и генезису. Об этом же свидетельствуют и составы образцов третьей группы, в которой наряду с повышенными содержаниями алюминия обнаружено довольно значительное содержание марганца. Но все же проведенный анализ макросостава образцов показывает, что, если исключить из рассмотрения трубчатое образование бухты Матупи (Н18–21), все многообразие железомарганцевых отложений характеризуются либо низким содержанием алюминия при близкой к единице величине Mn/Fe, либо высоким содержанием алюминия за счет алюмосиликатного материала и низким содержанием марганца.

Рост содержания марганца сопровождается ростом содержания микроэлементов – кобальта, меди и никеля (рис. 4). На известной тройной диаграмме Mn – Fe – $10 \times (\text{Co} + \text{Ni} + \text{Cu})$ исследованные образцы находятся в полях глубоководных пелагических конкреций и гидротермальных железомарганцевых отложений и гидротермаль-

ных металлоносных осадков и диагенетических конкреций окраин пелагиали океанов. Железистые образования, бедные марганцем, весьма бедны и кобальтом, медью и никелем. Возрастание содержания марганца на верхней поверхности корки В30–72–10 приводит также и к очень заметному накоплению микроэлементов, перемещая состав корки в поле гидрогенных образований из поля гидротермальных. Однако рост содержания марганца не всегда приводит к росту содержания микроэлементов. Марганцевый прослой трубчатого образования Н18–21 и образцы В5–6–79, В5–6–75 и В5–6–85 практически не накапливают кобальт и никель, и только в корках В5–6–75 и В5–6–85 заметно накопление меди (соответственно 970 и 245 г/т). Такая избирательность в накоплении меди не может быть связана с ее накоплением на оксигидроксидах марганца из морской воды в результате сорбционных процессов.

Ниже мы рассмотрим вариации минерального и химического составов железомарганцевых отложений в пределах районов их обнаружения в направлении с севера на юг.

Курильская островная дуга

В данном исследовании отложения Курильской островной дуги представлены двумя образцами: Уш–1 и В24–28. Образец Уш–1 отобран в бухте Кратерной, представляющей собой активный кратер вулкана Ушишир, затопленный морскими водами. В настоящее время в нем проявляется субаэральная и субаквальная фумарольно-гидротермальная деятельность, характеризующаяся температурами газогидротерм до 96°C и рН = 2–3.5 [13, 14].

Последний факт, а также специфическое геоморфоструктурное строение бухты Кратерная весьма существенно отражаются на гидрологическом режиме водных масс и ее современном осадконакоплении. Донные осадки бухты являются аномальными по своему химическому составу относительно нормальных (фоновых) отложений сопоставимых гипсометрических уровней за пределами бухты [13, 15].

Корка Уш–1 представляет собою цементированный оксигидроксидами железа вулканокластический материал с низким содержанием марганца, а также кобальта, никеля, меди, цинка, молибдена, таллия, тория и ряда других микроэлементов. Содержание фосфора также оказалось невысоким на фоне его содержания в осадках кальдеры (до 1.85%) [13]. Состав редкоземельных элементов (рис.5а) имеет дефицит легких РЗЭ относительно глини Русской платформы [16], который характерен с учетом низких общих содержаний для вулканитов среднего и основного составов.

Корка В24–28 является полной противоположностью описанной выше. Отобранная на подводной горе у о. Уруп на глубине 975 м она имеет величину

Mn/Fe равную 0.7, содержит в своем составе Fe-вернадит, Mn-ферроксицит – минералы характерные для гидрогенных железомарганцевых образований [18]. Наряду с низким содержанием алюминия (2.15%), корка имеет повышенные содержания микроэлементов (Co, Ni, Zn, Pb, W, Tl) и заметно выше содержание тория, чем урана. Состав и содержания РЗЭ также характерны для гидрогенных корок (рис. 5а): в составе РЗЭ имеется положительная аномалия церия – следствие окисления церия на гидрогенной взвеси в водной толще [10].

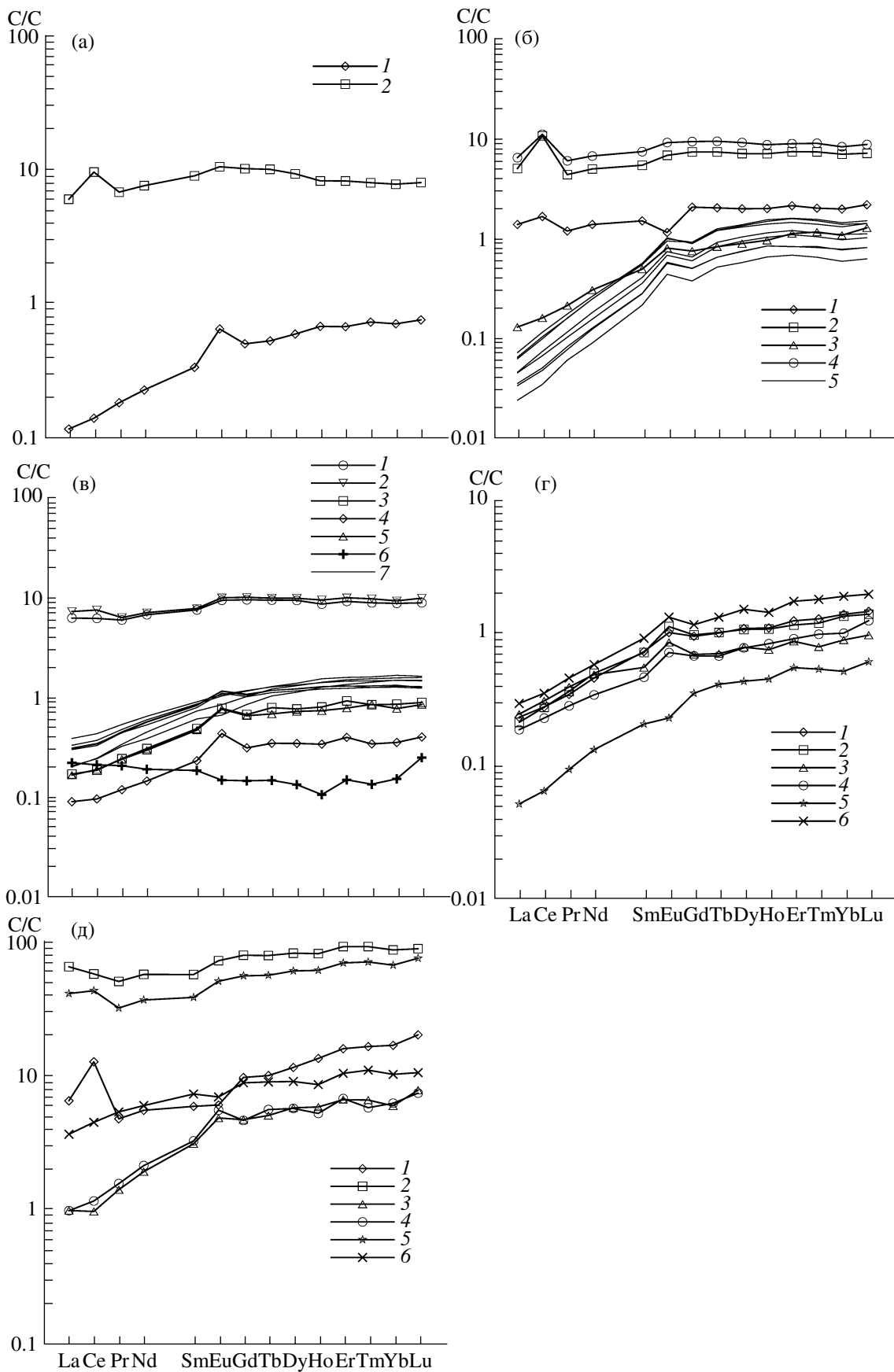
Островная дуга Нампо

В настоящей работе представлены минеральный и химический состав 4 корок, отобранных в пределах островной дуги Нампо: В1–14, В1–35, В1–52 и В5–12–7. Образцы В1–14 и В1–35 отобраны на подводных вулканах, расположенных в районе скал Смита, причем место отбора образца В1–35 совпадает с точкой подводного извержения 1869 года [19–21]. Вулканы венчают собой подводный хребет, протягивающийся в северо-восточном направлении под углом 60–70° к простиранию Идзу-Бонинской островной дуги.

Места отбора корок В1–14 и В1–35 находятся на расстоянии порядка 30 км. Однако вышеназванные корки довольно сильно различаются по своему составу. Корка В1–14 содержит значительно больше марганца (более чем в 2 раза), меньше железа при близком содержании алюминия. Обе корки в разной степени обогащены кобальтом, никелем, цинком, молибденом. Содержание вольфрама в корке В1–35 в три раза меньше, таллия – в 1.5, а тория выше почти в 5 раз. Также в этой корке выше содержание РЗЭ и иттрия, причем по составу РЗЭ корка В1–35 имеет типично гидрогенный состав (рис. 5б). Различия в составе корок В1–14 и В1–35 видны и по минеральному составу, в составе первой отмечен тодорокит – минерал характерный для гидротермальных корок [22] (табл. 2), что, возможно, привело и к аномально высокому накоплению бария (до 0.65%) [23].

К типично гидрогенной корке можно отнести железомарганцевое образование станции В5–12–7, отобранном на валлообразном поднятии, отделяющем Идзу-Бонинский желоб от ложа Тихого океана. При близкой к единице величине Mn/Fe и низком содержании алюминия можно видеть значительное накопление кобальта (0.53%), никеля, молибдена, свинца, тория, иттрия и РЗЭ. Состав РЗЭ корки В5–12–7 практически идентичен таковому для корки В1–35.

Яркой противоположностью по составу всем рассмотренным отложениям островной дуги Нампо является корка В1–52, драгированная с северного склона вулкана подводной вулканической группы



Софу, расположенного в 20 км к западу от скалы Софу.

Подводная вулканическая группа Софу расположена в южной группе северного звена островной гряды Нампо (рис. 1). Она представляет собой хребет, протягивающийся с глубин 2200–2400 м в субширотном направлении перпендикулярно простиранию Идзу-Бонинской островной дуги. По контуру подножия хребет имеет длину 50–55 км и ширину 12–25 км [24–26], а по изобате 1600 м - 38 км и 4–13 км, соответственно. Крутизна склонов хребта колеблется в пределах 9–13°. Восточным окончанием хребта является крупный, размером 17.5 × 17.5 км, вулкан Софу. Его вершина в виде скалы, которая, по всей видимости, является отпрепарированным нечком, поднимается на 99–100 м выше уровня моря [26, 27]. В привершинной части хребта выделяется цепочка вулканов с относительной высотой 300–700 м. Скала Софу относится к молодым четвертичным вулканам. Через скалу Софу проходит так называемая “тектоническая линия Софуган”, разделяющая на северную и южную части островную дугу Бонин [26, 28–32].

Корка В1–52 окрашена оксигидроксидами железа в рыжий цвет, содержит довольно много вулканокластиков андезит-дацитового состава, что отразилось на количестве алюминия (до 7%). Вместе с тем она обеднена микроэлементами, а состав РЗЭ обеднен легкими членами ряда, что позволяет предположить, что содержание РЗЭ контролируется количеством вулканокластического материала (рис. 5б). Исходя из ее морфологии и состава, можно полагать, что она представляет собою образование сходное с таковым, найденным в бухте Кратерной (образец Уш–1).

Марианская островная дуга

Образцы В5–6–85, В5–6–79, В5–6–75, В5–17 и В5–10 отобраны в разной степени удаленности (соответственно 2.2, 6.3, 13.8, 19.6 и более 20 км) от подводного вулкана Эсмеральда (Марианская островная дуга) [13].

Подводный вулкан Эсмеральда расположен в южной части Марианской островной дуги на ее западном подводном склоне, обращенном в сторону

Филиппинского моря, в 28–35 км от островов Сайпан и Титиан. Он является наиболее изученным из подводных вулканов Марианской вулканической дуги. Первые указания на то, что Эсмеральда является подводным вулканом, были сделаны японскими учеными еще в первой половине 20-го столетия [33–34]. Первые наблюдения активности этого подводного вулкана выполнены в августе 1944 г., когда в этом районе отмечалось выделение пузырьков сернистым газом [35]. Во второй половине 20-го столетия также неоднократно сообщалось об активности этого подводного вулкана, которая проявлялась в виде изменения цвета воды, появления пузырьков с запахом серы и выбросов пепла [21].

В пределах вулкана Эсмеральда выделяются три изолированные подводные горы, расположенные субмеридионально параллельно простиранию Марианской островной дуги. Северная и южная горы являются потухшими вулканами, частично покрытыми органогенными известняками. Центральная гора – собственно активный подводный вулкан Эсмеральда. Превышение подводного вулкана Эсмеральда над гребнем Марианской островной дуги составляет ~ 2500 м. Он поднимается с глубины 1500–2000 м. Диаметр основания вулкана по изобате 1500 м составляет 15–20 км. Крутизна склонов изменяется от 10–12° в средней части постройки до 15–18° в привершинной части [13, 24, 36–40]. На вершине вулкана расположен четко выраженный кратер открытый в западном направлении. Глубина кратера 200–300 м, а диаметр по гребню 2–3.5 км. Верхняя кромка кратера имеет отметки 50–100 м ниже уровня моря. Минимальная глубина обнаружена на северном гребне и составляет 43 м. На северо-западном склоне вулкана выделяются локальные возвышенности с превышением от нескольких десятков до 100 м, трактуемые как побочные конусы. На северо-восточном склоне были обнаружены и обследованы подводные фумаролы [13, 36, 37, 39].

В работе [13] было показано на гораздо большем количестве образцов (15), что корки вблизи вулкана более железистые. Это связывалось с меньшей подвижностью выносимого гидротермальными растворами Fe²⁺, чем Mn²⁺. Образцы В5–6–85, В5–6–79, В5–6–75 весьма сходны по составу, все содержат много вулканокластиков базальтового состава (табл. 3),

Рис. 5. Составы РЗЭ, нормализованные на РЗЭ в глинах Русской платформы [16], в железомарганцевых образованиях островных дуг западной части Тихого океана:

а – Курильской островной: 1 – Уш–1; 2 – В24–28.

б – островная дуга Нампо: 1 – В1–14; 2 – В1–35; 3 – В1–52; 4 – В5–12–7; 5 – базальты, диабазы, измененное стекло внутреннего склона Идзу-Бонинского желоба [17].

в – Марианская островная дуга: 1 – В5–10; 2 – В5–17; 3 – В5–6–75; 4 – В5–6–79; 5 – В5–6–85; 6 – В4–37–2, Южно-Китайское море, банка Шарлотт; 7 – слой тефры, представленные базальт-андезит-риолитовыми стеклами, дацитовыми лапиллями и бомбами Марианского трога [8].

г – бухта Матуши: 1 – Н18–20/2; 2 – Н18–20/3(а); 3 – Н18–20/3(б); 4 – Н18–21(1); 5 – Н18–21(2); 6 – Н18–21(3).

д – островная дуга Кермадек: 1 – В30–27; 2 – В30–29–1; 3 – В30–72–10(1); 4 – В30–72–10(2); 5 – В30–87–9; 6 – Э–3 (острова Новые Гибриды).

что отражается содержанием алюминия (7.1–9.6%). Зерна вулканокластики часто с пузыристой структурой окружены оксигидроксидами железа и марганца. В корках обнаружены низкие содержания редких и рассеянных элементов, кроме меди. Содержание меди не зависит от расстояния до вулкана, варьирует от 84 до 945 г/т. Повышенные содержания меди в корках вблизи гидротермальных выходов могут являться результатом гидротермального выноса этого элемента.

Корки В5–17 и В5–10, находящиеся вдали от выхода гидротерм подводного вулкана (порядка 20 км), значительно отличаются как по внешнему виду от вышеописанных, так и по минеральному и химическому составу. В них найдены более высокие содержания железа и марганца, низкие – алюминия, а также весьма высокие содержания редких и рассеянных элементов. Содержание кобальта в корках В5–17 и В5–10 достигает 0.55% и 0.21% соответственно, что вполне сопоставимо с содержаниями кобальта в гидротермальных корках западной части Тихого океана [9, 41]. Состав РЗЭ также близок к составу гидротермальных корок [10], при этом в обеих корках практически отсутствует положительная аномалия церия, характерная для гидротермальных корок (рис. 5в).

Южно-Китайское море, банка Шарлотт

Образец В4–37/2 драгирован на шельфе окраинного Южно-Китайского моря на банке Шарлотт, имеющей минимальную глубину 9 м [27]. По-видимому, из всего набора рассмотренных образцов, эта корка никак не может быть связана с вулканогенным источником вещества и гидротермальной деятельностью. Находясь на относительно небольшой глубине (70 м) в зоне повышенной биопродуктивности (на ее поверхности были обнаружены остатки донных организмов), она формировалась в обстановке с высокими содержаниями органического вещества, что могло привести к восстановлению в осадках подвижных (оксигидроксидных) форм марганца. Она окрашена в рыжий цвет гетитом и гематитом, содержание железа достигает 38.1%, в то время как содержание алюминия составляет 3.57%. Повышенные содержания рубидия и цезия могут свидетельствовать о присутствии значительного количества глинистых минералов [42]. Остальные микроэлементы не накапливаются в корке, состав РЗЭ – специфический: в области легких и средних РЗЭ он подобен сланцу, говоря о терригенном источнике вещества (рис. 5в). Повышение содержания тяжелых РЗЭ относительно сланца может быть результатом их накопления в акцессорных устойчивых к разрушению минералах [10].

Бухта Матупи

Бухта Матупи находится в северо-западной части залива Бланч, расположенного на северо-восто-

ке о. Новая Британия (Папуа Новая Гвинея, Новобританская островная дуга) (рис. 1). Воды залива Бланч заполняют депрессию, образованную голоценовой кальдерой Рабаул, осложненную вулканическими постройками меньшего порядка. Кальдера практически вся затоплена морскими водами.

Бухта Матупи представляет собой относительно замкнутый бассейн площадью 4 км² и с максимальной глубиной 65 м. С юга бухта открыта и отделяется от залива Бланч песчаной отмелью с глубинами не превышающими 5–8 м в западной и 25 м – в восточной ее частях. С севера и востока к бухте приоткрываются активные вулканы Рабаланкайа и Та-вурвур, с деятельностью которых связаны газогидротермальные выходы как наземного, так и субаквального типов с температурами растворов более 100°C, pH = 3.4–3.5 и обогащенных железом, марганцем, цинком, в меньшей степени, другими микроэлементами. [43, 44]. Поступление термальных растворов в воды бухты приводит к их нейтрализации щелочной морской водой, окислению железа и последующему гидролизу, что способствует обогащению взвешенного вещества бухты железом до 30%. Максимальное содержание во взвеси марганца достигает 1.1%, цинка – 0.1% [44]. Повышенные содержания железа, марганца, цинка, меди и кадмия обнаружены в осадках бухты, представленными песками и алевролитами с содержанием пелитовой компоненты 17–35% [45] и остатками раковин донных организмов [43]. Среднее содержание железа в осадках бухты 11.27%, марганца – 1.04%, алюминия – 4.06%, цинка – 300 г/т, меди – 53 г/т и свинца – 29 г/т [45]. Осадки в восточной части бухты окислены на поверхности, имеют рыжий цвет, в западной части слабо восстановлены – оливково-рыжего и оливкового цвета. Ранее в осадках бухты Матупи были встречены и описаны железистые корки и трубчатые образования, являющиеся предположительно рудоподводящими каналами [13, 45].

Нами были исследованы 4 образца (см. табл. 1), два из которых представляют собою железистые корки Н18–20/2 и Н18–20/3б. Другие два образца являются трубчатыми образованиями круглой (изометричной) с ответвлениями (Н18–21) (рис. 2б) и уплощенной (Н18–20/3а) формы. Стенки трубчатых образований имели слоистое строение, формируемое переменными содержаниями оксигидроксидов железа (образец Н18–20/3а) или сначала оксигидроксидов железа, а затем и марганца (образец Н18–21). Внутренний марганцевый слой иногда перекрывает переменной толщины (менее 50 мкм) слой кальцита, в котором иногда встречаются дендровидные интрузии MnO₂. В образце Н18–21 удалось отобразить два слоя стенки трубы, явно различающихся по цвету, третий образец представляет более рыхлую массу, которая заполняет внутреннюю часть трубы. Видимо, последний упомянутый образец представляет собою осадочный материал бухты, заполнивший собою внутреннюю часть трубы

после того, как по ней перестали циркулировать гидротермальные растворы. Химический состав образца Н18–21/3 также близок к составу осадочного материала бухты, опубликованному ранее [43, 45]. Близки к нему по составу железистые корки Н18–20/2 и Н18–20/3б, а также стенка трубчатого образования Н18–20/3а. Все эти образцы содержат довольно много алюминия (5.6–6.8%), подтверждая наличие вулканотерригенного материала в их составе. Железа в корках найдено больше, чем в осадке, что неудивительно, так как оксигидроксиды железа входят в состав цемента. Марганца железистые образования содержат меньше, чем в осадке – 0.13–0.35%, что близко к терригенным осадкам окраинных районов океана [6]. Содержание цинка, меди и свинца близко к данным, опубликованным ранее [43, 45], и, кроме цинка, значительно ниже, чем в гидrogenных корках [9].

На наш взгляд особый интерес представляют железистый и марганцовистый слои стенок трубки образца Н18–21 (рис. 2б). Внешний железистый слой содержит больше железа, чем другие образцы бухты в данном исследовании, больше марганца и меньше алюминия. Почти в 4 раза в нем больше цинка (1236 г/т против 185–386 г/т). Значительного накопления остальных элементов не отмечено. Внутренний марганцовистый слой отличается прежде более высоким содержанием марганца (в 4.9 раза), цинка (в 1.9 раза) и низким содержанием алюминия (1.03%). Если продолжать сравнивать внешний железистый и внутренний марганцовистый слои, то окажется, что в наибольшей степени в марганцевом прослое накапливался никель (в 20 раз), таллий (13.5), кобальт (11), молибден (7.2), барий (3.6), уран (2.9) и кадмий (2.8) (табл. 4). Судя по описанию, подобное трубчатое железомарганцевое образование было рассмотрено ранее в работе [45]. Существенное различие лишь в том, что марганцовистый слой был внешним по отношению к железистому и содержание марганца постепенно снижалось по направлению внутрь. Тем не менее, в обогащенном марганцем слое также происходило накопление цинка (в 7.1 раза), в нем же накапливался свинец (2.1) и медь (2.5), чего не наблюдается в образце Н18–21/2 (табл. 2).

Содержания тория, иттрия и РЗЭ в образце Н18–21 минимальные в слое, обогащенном марганцем. Состав РЗЭ в этом слое существенно отличается отрицательной аномалией европия от остальных железистых образований бухты Матупи, которые при дефиците легких РЗЭ относительно тяжелых, видимо, наследуют состав РЗЭ вулканогенного алюмосиликатного материала (рис. 5г).

Новогейбридская островная дуга

Рассматриваемый здесь образец железистой корки (Э–3) поднят при драгировании одного из трех активных подводных вулканов северного бор-

та кальдеры Эпи (вулканы Эпи А, Эпи В и Эпи С), расположенной к северо-востоку от юго-восточной оконечности о. Эпи в Новогейбридской островной дуге. С точки зрения вулканической деятельности рассматриваемый район очень активен. Здесь в прошлом неоднократно регистрировались подводные извержения и подводная газогидротермальная деятельность, связанная с подводным вулканом Каруа, расположенным в 10–12 км к юго-востоку от кальдеры Эпи, и подводных вулканов Эпи А, Эпи В и Эпи С. В феврале 1953 г. в этом районе наблюдалась эруптивная деятельность одновременно трех подводных вулканов кальдеры Эпи. Практически всегда после извержений этих вулканов образовывались острова, которые через некоторое время исчезали в результате воздействия морской абразии. Во время отбора образца в 18 рейсе НИС “Академик Несмеянов” здесь также наблюдалась активность одного из подводных вулканов кальдеры – вулкана Эпи В. Морские геологические исследования показали, что вулкан Каруа сложен базальтами, а на подводных склонах вулканов кальдеры Эпи в основном развиты плохосортированные вулканокластические отложения, среди которых обнаружены железистые корки.

Один из таких образцов железистая корка Э–3 содержит мало марганца, обогащена железом и алюминием, что свидетельствует, наряду с минеральным составом (табл. 3), о том, что корка представляет собою вулканокластический материал (форма обломков напоминает туф), сцементированный оксигидроксидами железа. В корке обнаружены низкие содержания микроэлементов, а состав РЗЭ имеет дефицит легких РЗЭ и европия. Отрицательная аномалия европия может быть результатом примеси вулкаников кислого или среднего состава (рис. 5д).

Островная дуга Кермадек

В пределах островной дуги Кермадек были драгированы 4 образца железомарганцевых корок (табл. 1): В30–27, В30–29–1, В30–72–10 и В30–87–9. Корки отобраны вблизи расположения современных подводных вулканов, деятельность которых сопровождается гидротермальной активностью с формированием отложений гидротермальных сульфидных руд [47, 48]. Образцы В30–27, В30–29–1 драгированы на юго-восточном склоне и близ осевой части подводного хребта Колвилл, представляющего собой остаточную (деградирующую) островную дугу. Образец В30–87–9 поднят при геологическом опробовании со склонов подводного вулкана Сайлент–1 в юго-западной части островной дуги Кермадек [49].

Корки В30–27, В30–29–1 и В30–87–9, исходя из их химического и минерального состава, – образования гидrogenные, содержащие до 2% алюминия, с величиной Mn/Fe 0.5–1, с повышенными содержаниями

Таблица 4. Средние содержания и коэффициенты накопления элементов в железомарганцевых отложениях островных дуг западной части Тихого океана

Элемент	C1	C2	C3	C1/C2	C3/C2	C4/C5	C6/C7
Fe	18.5	13.6	1.22	1.4	0.1	0.7	0.7
Mn	15.3	1.72	41.9	8.9	24	27	4.9
Al	1.43	6.97	0.16	0.21	0.02	0.90	0.21
P	0.56	0.21	0.08	2.71	0.4	0.43	0.98
Co	2939	38	32	78	0.8	27	11
Cu	337	161	338	2.1	2.1	17	0.9
Ni	2265	15	338	156	23	13	20
Zn	558	238	628	2.3	2.6	1.6	1.9
Ga	8.3	16.2	19.1	0.5	1.2	1.0	0.5
Rb	6	21	9.35	0.3	0.4	0.8	0.6
Sr	1265	340	611	3.7	1.8	1.1	1.3
Y	166	22	0.77	7.4	0.03	1.4	0.6
Mo	297	20	1481	15	76	26	7
Cd	3.7	0.7	13.9	5.4	19.9	12	2.8
Cs	0.4	2.0	0.077	0.2	0.04	1.5	0.3
Ba	1143	249	2084	4.6	8.4	4.7	3.6
W	62	2	0.95	34	0.5	–	–
Tl	71.6	0.7	16.7	102	24	7	14
Pb	1412	8	7	167	0.8	1	0.2
Bi	15	0.1	0.2	166	1.7	–	–
Th	23.3	0.95	0.39	24.5	0.4	0.8	0.3
U	13.7	1.97	0.99	7.0	0.5	1.1	2.9

Примечание. C1 – средние содержания элементов в гидрогенных корках : В24–28, В1–35, В5–10, В5–12–7, В5–17, В30–29–1 и В30–87–9; C2 - средние содержания элементов в железомарганцевых отложениях с содержанием алюминия > 4.95%, за исключением образцов Н18–21(3), Н18–21(2), В30–72–10; C3 – среднее для двух корок Северо-Фиджийского бассейна [46]; C4 – образец В30–72–10(1), C5 – образец В30–72–10(2), C6 – образец Н18–21(2) и C7 – образец Н18–21(1).

кобальта, меди, цинка, никеля, молибдена, вольфрама, таллия и свинца. В корке В30–27 на фоне накопления перечисленных элементов можно отметить слабое накопление элементов-гидролизатов (РЗЭ, иттрий, торий), основным источником которых является морская вода. Состав редкоземельных элементов наряду с дефицитом легких РЗЭ, который характерен для вулканокластического основного и среднего составов, имеет хорошо выраженные черты избирательного накопления церия, что отличает гидрогенные оксигидроксиды (рис. 5д). Корки В30–29–1 и В30–87–9 имеют весьма высокие содержания РЗЭ, сравнимые со средними содержаниями для гидрогенных корок Тихого океана [10], однако в их составе практически нет положительной аномалии церия (1–1.2).

Отдельно рассмотрим состав корки В30–72–10. Этот образец поднят в районе подводной кальдеры Маколи [50], недалеко от одноименного острова. Как можно видеть на рис. 2а, корка имеет зональное строение: нижние и верхние ее части значительно различаются. В отличие от других корок хребта

Кермадек, корка В30–72–10 представлена сцементированным оксигидроксидами вулканотерригенным материалом. В нижней и верхней части цемента служит оксигидроксид железа. На верхней поверхности корки найден слой переменной толщины оксигидроксилов марганца. С накоплением марганца (в 27 раз в верхней части корки относительно нижней) произошло накопление микроэлементов: Co (в 27 раз) > Mo (26) > Cu (17) > Ni (13) > Tl (7) > Ba (4.7) > Zn (1.6) (табл. 4). Не изменились содержания свинца и элементов-гидролизатов, а состав РЗЭ с дефицитом легких элементов, видимо, наследует состав вулканокластического материала (рис. 5д).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Представленные железомарганцевые отложения островных дуг западной части Тихого океана, весьма различаются как по химическому, так и по минеральному составу. Формирование этих различий – результат генетических особенностей образования, то есть определяется вариациями вклада ис-

точников вещества. Вероятных источников можно перечислить несколько: вулканотерригенный, за счет гальмиролиза вулканитов, гидротермальный и гидрогенный. Формирование состава железоманганцевых отложений может контролироваться не одним из них, а в различных комбинациях. Задача данного исследования состоит в том, чтобы на основании химического и минерального состава, морфологии отложений и их близости к гидротермальным источникам выделить основной или основные источники вещества для одной корки или для целой группы.

Под вулканотерригенным источником вещества обычно понимается “рыхлый вулканический материал”, испытавший “неоднократное переотложение и механическую переработку” [51]. Вулканокластика, захороненная в донных отложениях, может образоваться в ходе извержения и последующего переноса твердого вещества водными и атмосферными потоками, а также в ходе физического выветривания изверженных пород. Вклад вулканотерригенного источника вещества можно определить по содержанию алюминия, который входит в состав вулканитов в основном виде алюмосиликатов. Содержание алюминия в вулканических породах островных дуг, представленных в основном андезитами и базальтами может варьировать в значительных пределах: от 6 до 11 % [7]. В отложениях тефры Марианской островной дуги содержание алюминия менялось от 6.26 до 8.26% [8], а в драгированных породах и стеклах основного состава Идзу-Бонинского желоба эти вариации составили 7.23–8.58% [17]. В образцах настоящего исследования при величине $Al/(Al + Fe + Mn) > 10\%$ и содержаниях алюминия от 4.95 до 9.59% значительная часть алюминия связана в алюмосиликатном материале (см. рис. 3 и табл. 3). На фоне таких содержаниях в донных отложениях поставкой алюминия другими источниками можно пренебречь. На основании данных работы [52] доля алюминия, не связанного с оксигидроксидами железа и марганца, зависит от содержания литогенной компоненты в корках и уменьшается вместе с уменьшением общих содержаниях алюминия (диапазон 0.2–2.6%). При определении реакционноспособного (нелитогенного) алюминия методом выщелачивания в вытяжке $1M NH_2OH \times HCl + 25\% CH_3COOH$ [53] в гидрогенной корке на осадках в Южной котловине Тихого океана его доля составила 29% при общем содержании 4.52% [54].

Вулканотерригенный материал в железоманганцевых отложениях определяет некоторые параметры микроэлементного состава. Если сгруппировать все исследованные образцы по содержанию алюминия (9.59–4.95% и менее 2.15%) и рассмотреть их средние составы (табл. 4 и 5), то можно видеть, что образцы с высоким содержанием алюминия обеднены микроэлементами за исключением галлия, цезия и рубидия. Галлий практически повторяет поведение алюминия, обладая близкими химическими свойствами [55]. Отличительной чертой образцов с

высоким содержанием алюминия является наследование состава РЗЭ вулканотерригенного вещества с выраженным дефицитом легких РЗЭ и небольшой положительной аномалией европия (рис. 6). Следовательно, можно предположить, что образцы с высокими содержаниями алюминия формировались с достаточно высокой скоростью, на фоне которой вклад вещества гидрогенного генезиса, скорость накопления которого много ниже, практически незначим.

При осреднении (табл. 4 и 5) в группе образцов с высоким содержанием алюминия не учтены данные по верхней поверхности корки В30–72–10 и железистой корке В4–37–2. Корка В4–37–2 имеет невысокие содержания алюминия (3.57%) и высокие железа – 38.1%. Корка обеднена микроэлементами, что объединяет ее с другими железоманганцевыми отложениями, имеющими в своем составе вулканотерригенный материал. Однако, состав редкоземельных элементов свидетельствует скорее о терригенном источнике вещества (рис. 5в) близком по составу к сланцевому или глинистому [10]. Низкие содержания РЗЭ могут говорить о небольшой примеси глинистого вещества, что подтверждается повышенными содержаниями рубидия и цезия относительно вулканотерригенного источника.

Верхняя поверхность корки В30–72–10 в значительной степени обогащена кобальтом, медью, никелем, цинком, молибденом, барием, то есть элементами, которые обычно связаны с оксигидроксидами марганца в гидрогенном веществе (табл. 4 и 5) [9, 10, 52, 54]. В тоже время содержания РЗЭ, иттрия, свинца и тория на верхней и нижней поверхности корки остаются низкими и практически не отличаются, а состав РЗЭ определяется составом РЗЭ вулканитов (рис. 5д).

Состав гидрогенного источника определяется составом взвешенных оксигидроксидов железа и марганца, которые образуются в тесной ассоциации. Такая ассоциация формируется еще в верхней части водной толщи. За счет процессов сорбции оксигидроксиды накапливают из морской воды микроэлементы. Необратимость сорбционных процессов усиливается для кобальта, церия и таллия смешанной степени окисления: $Co^{2+} \rightarrow Co^{3+}$, $Ce^{3+} \rightarrow Ce^{4+}$ и $Tl^{1+} \rightarrow Tl^{3+}$. Реакции окисления церия, таллия и кобальта идут в верхней части водной толщи на взвешенном веществе, где происходит окисление марганца [10, 56–58]. Малоподвижные окисленные формы этих элементов накапливаются в гидрогенных корках. Материал гидрогенных корок даже с учетом какого-то количества диагенетического восстановленного, а затем вновь окисленного вещества, видимо, в наибольшей степени соответствует составу осаждающейся оксигидроксидной взвеси, так как практически не подвержен влиянию субстрата [41]. Высокие содержания кобальта, церия и таллия характерны только для гидрогенного окси-

Таблица 5. Средние содержания и коэффициенты накопления редкоземельных элементов

Элемент	C1	C2	C1/C2	C4/C5	C6/C7	Fe-Mn корки Тихого океана	Базальт-андезитовые стекла Марианского трюга	Глины Рус- ской плат- формы
La	236	7.2	33.0	1.00	0.28	243	12.23	37.5
Ce	622	17.2	36.1	0.84	0.28	1041	27.01	74.8
Pr	49.0	2.51	19.5	0.90	0.33	44.0	4.08	8.6
Nd	207	11.84	17.5	0.90	0.39	202	19.04	32.2
Sm	43.7	3.25	13.4	0.95	0.44	40.0	5.41	6.2
Eu	11.4	1.03	11.1	0.87	0.32	10.0	1.58	1.3
Gd	47.3	3.71	12.7	1.01	0.52	48.0	5.82	5.21
Tb	7.13	0.60	11.9	0.90	0.61	8.0	0.97	0.79
Dy	43.6	3.93	11.1	1.01	0.56	42.0	6.24	4.88
Ho	8.20	0.79	10.4	1.12	0.54	8.0	1.28	0.96
Er	25.2	2.58	9.8	0.98	0.61	25.0	3.78	2.78
Tm	3.68	0.38	9.6	1.14	0.55	3.0	0.56	0.41
Yb	23.4	2.59	9.0	0.96	0.52	23.0	3.76	2.73
Lu	3.67	0.43	8.6	1.05	0.49	3.8	0.55	0.41

Примечание. C1 – средние содержания элементов в гидрогенных корках: B24–28, B1–35, B5–10, B5–12–7, B5–17, B30–29–1 и B30–87–9; C2 – средние содержания элементов в железомарганцевых отложениях с содержанием алюминия > 4.95%, за исключением образцов N18–21(3), N18–21(2), B30–72–10; C4 – образец B30–72–10(1), C5 – образец B30–72–10(2), C6 – образец N18–21(2) и C7 – образец N18–21(1).

Приведены данные по среднему составу гидрогенных железомарганцевых корок Тихого океана [10], базальт-андезитовые стекла тефры из отложений Марианского желоба [8] и глинах Русской платформы [16].

гидроксидного вещества, указывая явным образом, что формирование корок было связано с достаточно медленными процессами сорбции и окисления. Значительные содержания кобальта в гидрогенных корках – специфическая и наиболее заметная черта гидрогенного вещества [3, 9–11, 41, 52]. В данном исследовании практически все железомарганцевые отложения с содержанием менее 2.15% алюминия имеют содержания кобальта более 962 г/т. Можно видеть лишь два исключения в таком формальном выделении. Это верхний слой корки B30–72–10 (2587 г/т Co при содержании алюминия 7.65%). Его мы уже обсуждали выше. Второе исключение – марганцевый прослой рудоподводящего канала, найденный в осадках бухты Матупи – N18–21(2). Этот образец при количестве алюминия 1.03% содержит всего 157 г/т кобальта. Образец N18–21(2) значительно отличается как по минеральному составу (тодорокит) от гидрогенных корок (Fe-вернадит, вернадит, ферроксигит), так и по морфологии, представляя внутренний прослой рудоподводящей трубки (рис. 2б и табл. 3).

Кобальт в гидрогенных корках находится преимущественно в вернадите в состоянии окисления 3+ [59]. Тесная ассоциация кобальта с марганцем подтверждается при выщелачивании гидрогенных корок. Растворение оксигидроксида марганца приводит к практически 100% выходу в раствор вытяжки кобальта [46, 52, 54]. Было показано для большо-

го числа гидрогенно-гидротермальных корок Тихого океана, что накопление кобальта зависит от скорости роста корки [3, 60]. Чем выше содержание кобальта, тем меньше скорость корки. Таким образом, выделение гидрогенного источника вещества в корках на основании повышенных содержаниям кобальта, а также меди и никеля (рис. 4) представляется вполне надежным критерием, хотя и не всегда подтвержденным по другим элементам.

Основным рудным веществом корок являются оксигидроксиды железа и марганца. Кроме оксигидроксида корки могут содержать литогенное (в частности вулканотерригенное) вещество, представленное алюмосиликатами, различные аутигенные минералы (карбонат, апатит, барит, цеолиты). При наличии значительных количеств вулканотерригенного материала железа, в отличие от марганца, будет представлено не только оксигидроксидной фазой, но и в значительной мере будет находиться в составе алюмосиликатов. Это определяется составом вулканических пород. Исходя из среднего состава пород островных дуг [7] содержание железа меняется 2.35 до 8%, тогда как марганца – от 0.06 до 0.14%. Таким образом, содержание вулканотерригенного вещества практически не будет влиять на содержание марганца в железомарганцевых отложениях и, следовательно, весь марганец будет представлен в виде оксигидроксида.

Если рассматривать накопление кобальта относительно марганца, взятого как показатель оксигидроксидной компоненты отложений, то можно видеть, что содержание кобальта экспоненциально растет с увеличением содержания марганца (рис. 7а). Два образца В1–14 и Н18–21(2) обогащены марганцем относительно основной группы образцов, один – В30–72–10(1) обогащен кобальтом. Образец Н18–21(2) является марганцевым прослоем в рудоподводящей трубке. Источником кобальта в нем могли быть смешанные с морской водой гидротермальные растворы. Второй редокс чувствительный элемент, тесно связанный с марганцем – таллий (рис. 7б). У него близкое к кобальту распределение относительно марганца, хотя также имеются два образца с аномальным распределением: В1–14 и Н18–21(2). Распределение церия и свинца повторяет распределение таллия относительно марганца (рис. 7г). Некоторый избыток марганца отмечается для тех же образцов для урана и молибдена (рис. 7в и 7д). Только распределение бария относительно марганца не имеет исключений (рис. 7е). Из данных сравнения поведения микроэлементов в железомарганцевых отложениях одного из макрокомпонентов оксигидроксидной составляющей можно сделать вывод, что рост доли оксигидроксидной компоненты ведет к росту содержания микроэлементов.

По ряду признаков химического и минерального состава семь корок (В24–28, В1–35, В5–10, В5–12–7, В5–17, В30–29–1 и В30–87–9) могут быть рассмотрены как отложения преимущественно гидрогенного генезиса. Такими признаками могут быть: низкое содержание алюминия как следствие низкого вклада вулканотерригенного или любого литогенного вещества, близкая к 1 величина Mn/Fe , высокие содержания элементов, меняющих свои степени окисления на взвешенном веществе в водной толще вместе с марганцем: кобальта, таллия и церия, высокие содержания РЗЭ и состав близкий к среднему для гидрогенных корок в Тихом океане (рис. 6), основные минералы марганца и железа – Fe-вернадит, вернадит, ферроксит (табл. 3). Средний состав гидрогенных корок данного исследования приведен в табл. 4 и табл. 5 (С1). Средняя величина Y/No для 7 образцов равна 20.3 (рис. 8), что по данным [61] попадает в интервал 17–25, характерный для гидрогенных корок.

Группу образцов С2 (табл. 4 и 5) составили отложения с содержанием алюминия > 4.95%, имеющим в своем составе вулканотерригенное вещество иногда с признаками гальмиролиза вулканокластиков (палагонитизация стекол с выделением агрегатов оксигидроксида железа, установленная при изучении прозрачных шлифов под микроскопом), и оксигидроксида железа и, в меньшей степени, марганца в виде цемента. Эта группа образцов имеет низкие содержания микроэлементов, состав РЗЭ сходный с вулканическими породами (см. рис. 6), Y/No равный 28.4, что соответствует величине Y/No в острово-

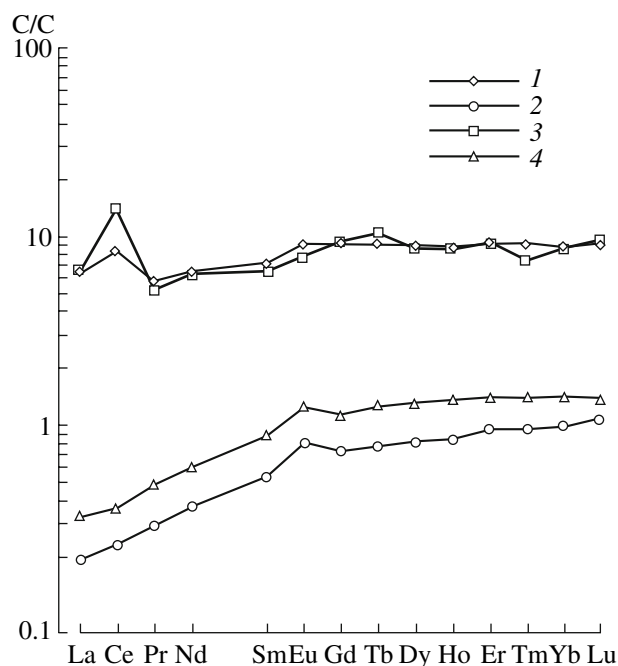


Рис. 6. Средние составы РЗЭ гидрогенных железомарганцевых корок островных дуг данного исследования С1 (табл. 5) (1), железомарганцевых отложений островных дуг с содержанием алюминия > 4.95% (С2) (2), гидрогенных железомарганцевых корок Тихого океана [10] (3), базальт-андезитовые стекла из тейфы осадков Марианского желоба [8] (4), нормализованные на глины Русской платформы [16].

дужных базальтах 27.7 ± 2.7 [61]. По содержанию иттрия и гольмия эта группа образцов также значительно отличается от гидрогенных корок (рис. 8).

На рис. 8 в группе с низкими содержаниями иттрия и гольмия показаны все образцы, рассматриваемые в данном исследовании. В нее вошли и два образца с низкими содержаниями алюминия (2.01–2.02%) – В1–14 и В30–27, отобранные на островных дугах Нампо и Кермадек соответственно (рис. 1 и табл. 1). Они имеют специфический состав РЗЭ (рис. 5б и 5д). Специфика его состоит в том, что при невысоких в целом содержаниях в составе РЗЭ имеется положительная аномалия церия, характерная для гидрогенных корок. Однако наряду с этим в составе РЗЭ имеется дефицит европия, который на данный момент не поддается объяснению. Корки в разной степени обогащены марганцем (Mn/Fe 6.08 и 1.09) и имеют содержания микроэлементов, исключая элементы-гидролизаты – РЗЭ, иттрий, торий, сравнимые с гидрогенными корками. Содержания бария, кадмия, вольфрама, таллия самые высокие в корке В1–14 относительно наблюдаемых в образцах данного исследования (см. рис. 7). В корке В30–27 найдены самые большие содержания никеля (4453 г/т), цинка (если не рассматривать слой трубки Н18–21) и также повышенные содержания бария и кадмия. По минеральному составу корка

В1–14 представлена тодорокитом, вернадитом по тодорокиту, Fe-вернадитом (табл. 3). Находка тодорокита свидетельствует о гидротермальном генезисе корки [22]. Подобного рода корки широко представлены в западной части Тихого океана, данные по их составу сведены в работе [62]. Общие черты состава этих корок: оксигидроксиды марганца представлены тодорокитом, марганца обычно более 40%, имеют повышенные содержания бария, молибдена, иногда никеля. Средние составы двух корок с высокими содержаниями марганца, отобранные в Северо-Фиджийском бассейне [46] приведены в табл. 4 (С3). Чтобы рассмотреть обогащенность данного типа корок микроэлементами, содержания элементов в них (С3) нормализованы на содержания элементов в корках с высокими содержаниями алюминия (С2). Основанием для такой нормализации может служить предположение, что цементирование вулканокластиков оксигидроксидами железа и марганца гидротермального генезиса – первый шаг на пути формирования гидротермальных рудных корок. Вывод о гидротермальном источнике оксигидроксида железа и марганца в отложениях с высоким содержанием алюминия представляется достаточно обоснованным. Он следует из близости расположения большинства образцов к гидротермальным полям, которые могут быть источником оксигидроксидных форм марганца и, отчасти, из-за процессов гальмиролиза – железа. Он также подтверждается минеральным составом оксигидроксида марганца, который представлен тодорокитом, “Са-бернесситом”, низкими содержаниями кобальта и других микроэлементов. Эволюционирование таких отложений (С2) могло идти двумя путями: увеличения поставки только из гидротермального источника и накопления оксигидроксида марганца (С3), либо затухание поставки гидротермального вещества, что привело к пассивному увеличению доли гидрогенного вещества с характеристиками состава близкому к С1.

Среди исследованных образцов марганцевые корки с содержанием марганца более 40% не встречаются. По литературным данным [46, 62] обогащение гидротермальных корок марганцем приводит к росту содержания, прежде всего никеля, молибдена, кадмия, бария и таллия (см. колонку С3/С2 в табл. 4). Обсуждаемые корки В1–14 и В30–27 также обогащены этими элементами (рис. 7). Если корка В30–27 выделяется только максимальными в выборке содержаниями никеля, то корка В1–14 при содержании 30.1% марганца имеет максимальные содержания бария, кадмия, таллия, вольфрама и близкие к максимальным – молибдена. Все эти черты химического состава, а также наличие тодорокита сближают корку В1–14 и, отчасти, корку В30–27 с гидротермальными отложениями, описанными в работах [46, 62]. По данным фазового анализа марганцевых корок, отобранных в Северно-Фиджийском бассейне, барий, кадмий, таллий и вольфрам

накапливаются преимущественно в фазе марганцевых оксигидроксида [46, 62]. Однако наряду с явными признаками гидротермальной поставки вещества, в этих корках видно влияние гидрогенного источника. Оно сказывается на изменении минерального состава в корке В1–14: формирование Fe-вернадита и Mn-ферроксиита – типичных фаз гидрогенных корок [9, 22, 63]. С поставкой гидрогенного вещества в корках В1–14 и В30–27 вероятно росло содержание кобальта, а также увеличивались содержания иттрия, тория и РЗЭ, то есть элементов гидролизатов, связанных с оксигидроксидами железа гидрогенного генезиса. В составе РЗЭ этих отложений уже сформирована положительная аномалия церия, характерная для гидрогенных корок [10].

Как происходит формирование марганцевых корок на начальном этапе хорошо видно на примере образца В30–72–10 (табл. 4 и 5). Первоначально сцементированная оксигидроксидами железа вулканокластика с верхней поверхности перекрыта тонкими слоями оксигидроксида марганца (табл. 3), придавшему черно-бурый цвет первоначально светло-коричневым отложениям. С добавлением марганца произошло обогащение корки микроэлементами, причем максимально корка обогащена теми же элементами, что и ранее обсуждаемые корки В1–14 и В30–27 (сравните колонки С4/С5 и С3/С2 в табл. 4). Исключением является только кобальт и медь. Накопление меди, как мы видели для гидротермальных корок В5–6–75 и В5–6–85 подводного вулкана Эсмеральда, может происходить и гидротермальным путем. А накопление кобальта известно лишь в водной толще на взвешенных оксигидроксидах марганца, причем степень накопления зависит от скорости формирования корки [3]. О гидрогенной природе оксигидроксида марганца в корке свидетельствует находка минералов Fe-вернадита и вернадита – типичных минералов оксигидроксида марганца в гидрогенных корках (табл. 3). Существенное отличие верхней части корки от гидрогенных образований – практически отсутствует гидрогенное оксигидроксида железо. Оценить его присутствие позволяют микроэлементы, которые связаны с оксигидроксидами железа в гидрогенных корках – РЗЭ, иттрий, торий, в некоторой степени свинец [9, 10, 46, 52 и др.]. Как можно видеть из табл. 4 и 5 накопления железа и микроэлементов, связанных с ним, в верхней части корки при накоплении марганца не было. Об этом же свидетельствует состав РЗЭ, который практически идентичен в обеих частях корки и наследует состав базальтов, если не считать весьма слабо выраженной отрицательной аномалии церия в верхней части корки (табл. 3 и рис. 5д). Раздельная поставка марганца и железа возможна лишь в гидротермальном процессе или в ходе диагенетических преобразований. И в том, и в другом случае существенного накопления кобальта не происходит, да и минеральный состав оксигидроксида марганца скорее сви-

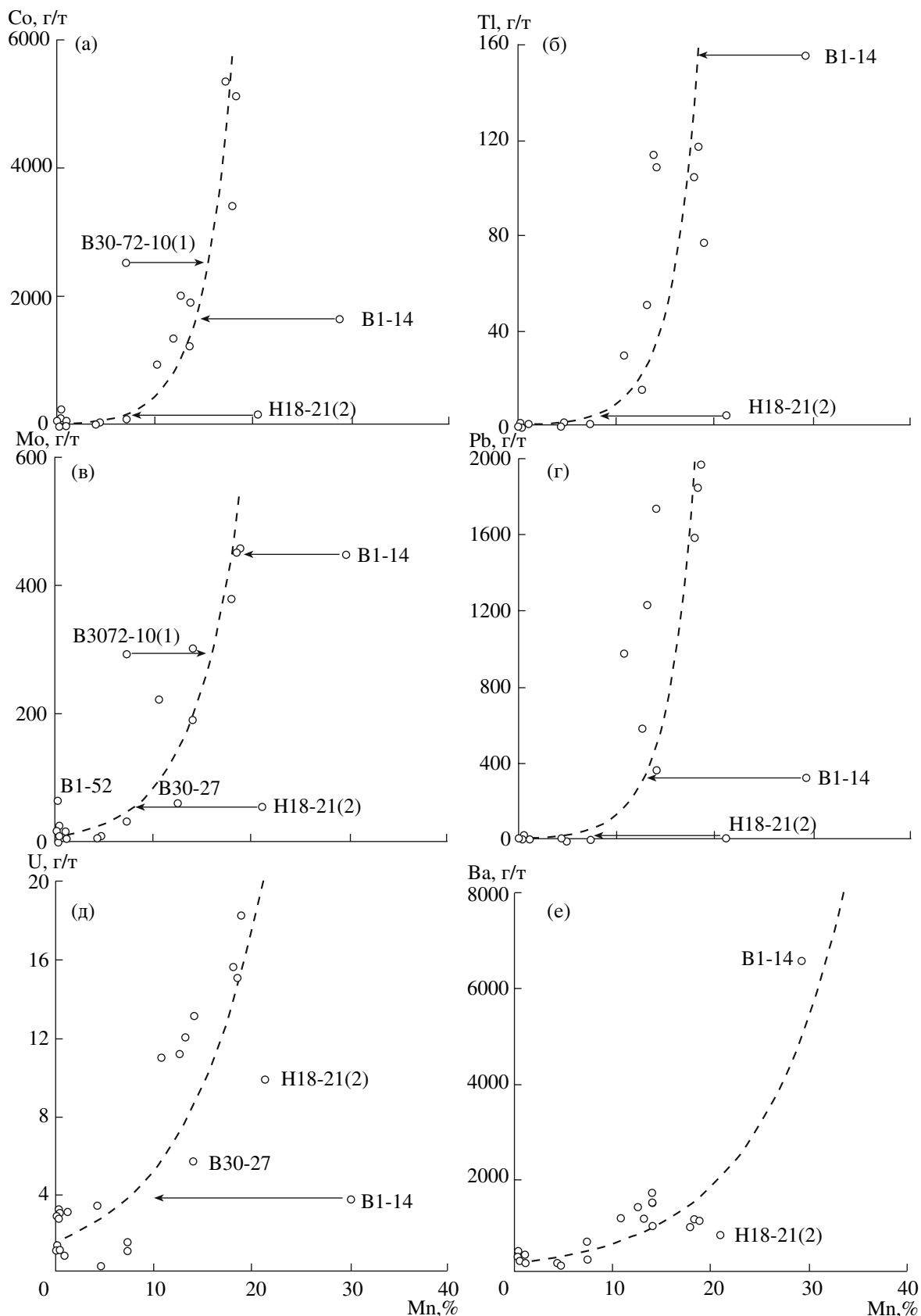


Рис. 7. Изменение содержаний микроэлементов относительно содержаний марганца в железомарганцевых отложениях островных дуг западной части Тихого океана. Пунктиром показана экспоненциальная функция аппроксимации данных, за исключением образцов, чьи номера приведены на графиках. Стрелками показано изменение местоположения точек составов при изменении содержания марганца.

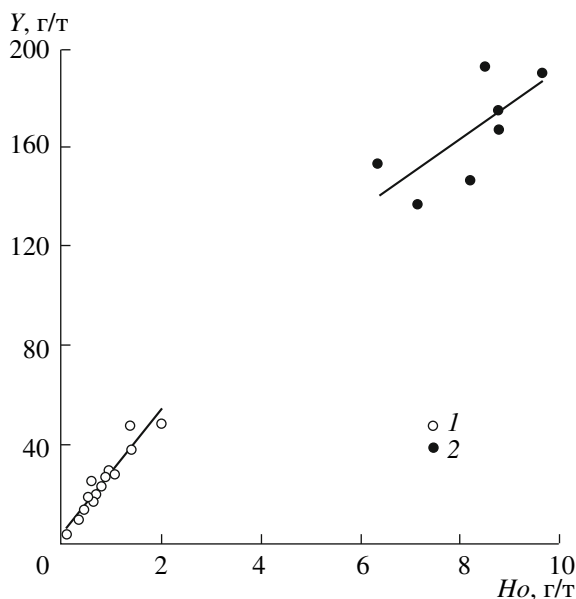


Рис. 8. Изменение содержаний иттрия относительно гольмия в образцах железомарганцевых отложений островных дуг западной части Тихого океана. 1 – все образцы, исключая гидрогенные корки, 2 – гидрогенные корки.

детельствует об их гидрогенной природе. И лишь отсутствие гидрогенного оксигидроксида железа противоречит этому выводу. Можно лишь предположить, что избирательное накопление кобальта стало возможным благодаря его высоким содержаниям в водной толще, источником которых могут быть гидротермальные растворы кальдеры Маколи (табл. 1).

Некоторую ясность в этот вопрос могут внести процессы формирования оксигидроксидных слоев марганца и железа в гидротермальных каналах в бухте Матупи (образец Н18–21). Трубочатое образование было сформировано в осадках концентрическим отложением слоев нонтронита и оксигидроксида железа, а затем оксигидроксида марганца, и в последней стадии очень тонким слоем карбоната кальция (рис. 2б). Формирование слоев, обогащенных железом и марганцем, могло происходить в соответствии с последовательностью их реакций окисления при смещении остывающего кислого восстановленного гидротермального флюида с окисленной щелочной морской водой. Последовательность отложения слоев свидетельствует о затухании гидротермальной деятельности, так как отложение оксигидроксида железа (III) и нонтронита предшествует отложению оксигидроксида марганца. Накопление микроэлементов могло происходить только из этого же остывающего флюида, а не из бесконечно большого резервуара океанских вод в случае формирования оксигидроксида на океанском дне. Оксигидроксида марганца представлены неупорядоченным тодорокитом и асболан-бузери-

том, что характерно для гидротермального источника вещества [22, 62 и др.]. Несмотря на то, что в образце Н18–21(1) марганца 4.35%, можно провести некоторые аналогии с образцом В30–72–10, если также сравнить накопление микроэлементов в образце Н18–21(2), обогащенном марганцем, относительно образца Н18–21(1), где больше оксигидроксида железа. Из табл. 4 и 5 (колонка С6/С7) можно видеть, что в слое оксигидроксида марганца возросли содержания $Ni > Tl > Co > Mo > Ba > U > Cd$. Тот же ряд, исключая медь и цинк, как возможные макрокомпоненты региональных вариаций состава гидротермальных флюидов (см. выше), для образца В30–72–10, отобранного в районе подводной кальдеры Маколи, будет иметь вид: $Co > Mo > Ni > Cd > Tl > Ba > U$. Накопление урана в марганцевом прослое образца Н18–21(2) может быть связано с его повышенными содержаниями в гидротермальном флюиде, тогда как в образце В30–72–10 уран практически не накапливается. Таким образом, несмотря на различия в величине накопления, максимально и преимущественно накапливаются микроэлементы, которые либо меняют степень окисления вместе с марганцем (Co, Tl), или те, которые накапливаются сорбционным путем обычно из океанских вод и затем занимают места в структуре его минералов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате изучения химического и минерального состава железомарганцевых отложений западной части Тихого океана было показано, что в пределах островных дуг на начальной стадии они формируются путем цементации вулканотерригенного вещества оксигидроксидами железа и марганца гидротермального генезиса. Часть железа в виде оксигидроксида может быть получена за счет процессов гальмиролиза – реакции вулканического стекла с океанской водой. На этой стадии отложения характеризуются весьма низкими содержаниями редких и рассеянных элементов, а состав РЗЭ наследует состав вулканотерригенного вещества. На примере образцов, отобранных на подводном вулкане Эсмеральда, было показано изменение состава оксигидроксидного цемента от чисто железистого в непосредственной близости от вулкана на марганцовистый на некотором удалении. На расстоянии 20 км от вулкана были найдены типично гидрогенные железомарганцевые корки, что свидетельствует о масштабах локальной изменчивости потоков гидротермального материала.

Дифференциация железа и марганца в гидротермальном процессе была обнаружена при изучении строения стенок рудоподводящего канала в бухте Матупи (остров Новая Британия). При затухании гидротермального процесса состав отложений менялся от переслаивания нонтронит + оксигидроксида железа до обогащенных оксигидроксидами марганца прослоев во внутренней части канала.

Затухание гидротермальной деятельности и как следствие усиления влияния гидрогенного источника вещества привело к изменению химического и минерального состава в корках В1–14 (район скал Смита, островная дуга Нампо) и В30–27 (хребт Колвилл, островная дуга Кермадек). Изменения в химическом составе этих корок сказались наиболее явным образом на железистой компоненте, что привело к росту содержания микроразнообразия, связанных с оксигидроксидами железа – тория, РЗЭ и иттрия. В составе РЗЭ увеличилось содержание церия и легких РЗЭ. В марганцевой компоненте корок отмечено значительное накопление кобальта, никеля, меди, цинка, молибдена, вольфрама, таллия.

Тесное срастание оксигидроксидами железа и марганца, характерное для гидрогенных корок, сопровождается ростом содержания микроразнообразия, как марганцевой группы (Co, Ni, Ti, Mo), так и железистой (РЗЭ, Y, Th). Накопление только оксигидроксидами марганца с высоким содержанием кобальта (2587 г/т) и других микроразнообразия, связанных с марганцем, при полном отсутствии оксигидроксидами железа гидрогенного генезиса впервые обнаружено при изучении корки В30–72–10 (подводная кальдера Маколи, островная дуга Кермадек).

Авторы выражают глубокую благодарность А.В. Сивцову (ИГЕМ РАН), Л.Г. Кашишину (ИО РАН) и К.В. Брянцеву (МГУ) за помощь в подготовке материала к анализу и определению минерального состава образцов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты 05–05–65102, 06–05–96002, 06–05–96129, 07–05–00519) и Программы фундаментальных исследований Президиума РАН, проект 17.3.5.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Rudnicki M.D., Elderfield H. A chemical model of the buoyant plume above the TAG vent field, 26 degrees N, Mid-Atlantic Ridge // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1993. V. 57. P. 2939–2957.
- Stumm W., Morgan J.J. Aquatic chemistry. New York: John Wiley and Sons. 1981. 780 p.
- Manheim F.T., Lane-Bostwick C.M. Cobalt in ferromanganese crusts as a monitor of hydrothermal discharge on the Pacific sea floor // *Nature*. 1988. V. 335. P. 59–62.
- Дубинин А.В. Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой: Определение редкоземельных элементов в стандартных образцах донных отложений океанского генезиса // *Геохимия*. 1993. № 11. С. 1605–1619.
- Стрекопытов С.В., Дубинин А.В. Определение Zr, Hf, Mo, W и Th в стандартных образцах океанских отложений методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой // *Журнал аналитической химии*. 1997. Т. 52. № 12. С. 1296–1298.
- Волков И.И. Источники металлов современного железомарганцевого рудообразования в пелагиали океанов. Сообщение 1. Марганец // *Литол. и полезн. ископ.* 1993. № 3. С. 17–40.
- Лутц Б.Г. Геохимия океанического и континентального магматизма. М.: Недра, 1980. 247 с.
- Straub S.M. Multiple sources of Quaternary tephra layers in the Mariana Trough // *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. 1997. V. 76. P. 251–276.
- Hein J.R., Koschinsky A., Bau M. et al. Cobalt-rich ferromanganese crusts in the Pacific // In: *Handbook of marine mineral deposits* (Ed. Cronan D.S.). Boca Raton, London, New York: CRC Press. 2000. С. 239–279.
- Дубинин А.В. Геохимия редкоземельных элементов в океане. М.: Наука, 2006. 360 с.
- Bonatti E., Kraemer T., Rydell H. Classification and genesis of submarine iron-manganese deposits // In: *Ferromanganese deposits of the ocean floor*, Horn D. (Ed). Wash.: NSF, 1972. P. 149–165.
- Волков И.И., Дубинин А.В. Редкоземельные элементы в гидротермальных накоплениях железа и марганца в океане // *Литология и полезн. ископаемые*. 1987. № 6. С. 40–56.
- Гавриленко Г.М. Подводная вулканическая и гидротермальная деятельность как источник металлов в железо-марганцевых образованиях островных дуг. Владивосток: Дальнаука, 1997. 165 с.
- Glasby G.P., Cherkashov G.A., Gavrilenko G.M. et al. Submarine hydrothermal activity and mineralization on the Kurile and western Aleutian island arcs, N.W. Pacific // *Mar. Geol.* 2006. V. 231. P. 163–180.
- Сазонов А.П., Гавриленко Г.М. Литолого-геохимические исследования в бухте Кратерная (вулкан Ушишир, Курильские острова) // *Вулканология и сейсмология*. 1994. № 4–5. С. 48–60.
- Мигдисов А.А., Балашов Ю.А., Шарков И.В. и др. Распространенность редкоземельных элементов в главных литологических типах пород осадочного чехла Русской платформы // *Геохимия*. 1994. № 6. С. 789–803.
- DeBari S.M., Taylor B., Spencer K., Fujioka K. A trapped Philippine Sea origin for MORB from the inner slope of the Izu-Bonin trench // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1999. V. 174. P. 183–197.
- Успенская Т.Ю., Скорнякова Н.С. Текстуры и структуры океанских железо-марганцевых конкреций и корок. М.: Наука, 1991. 240 с.
- Kuno H. Catalogue of the Active Volcanoes of the World Including Solfatara Fields. Part 11. Japan, Taiwan and Marianas. Intern. Assoc. of Volcanology. Roma. Italia. 1962. P. 278.
- Гуценко И.И. Извержения вулканов мира. Каталог. М.: Наука, 1979. 475 с.
- Simkin T., Siebert L. Volcanoes of the World. Geoscience Press, Inc. Tucson. Arizona. 1994. 349 p.
- 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.
- Ostwald J. Some observations on todorokites from marine and terrestrial environments // *Mineralogical Magazine*. 1982. V. 46. P. 253–256.
- Рашидов В.А., Горшков А.П., Иваненко А.Н. Магнитные исследования над подводными вулканами

- Эсмеральда и Софу // Изучение глубинного строения земной коры и верхней мантии на акваториях морей и океанов электромагнитными методами. М.: Издание ИЗМИРАН, 1981. С. 213–218.
25. Рашидов В.А., Сапожников Е.А. Геолого-геофизические исследования подводной вулканической группы Софу (Идзу-Бонинская островная дуга) // Вулканология и сейсмология. 2001. № 4. С. 39–47.
 26. Yasa M., Murakami F., Saito E., Watanabe K. Submarine Topography of seamounts on the volcanic front of the Izu-Ogasawara (Bonin) Arc // Bull. Geol. Surv. Japan. 1991 V.12. № 12. P. 703–743.
 27. Лоция островов северной части Тихого океана. МО СССР. ГУНИО. 1975. 456 с.
 28. Brown G., Taylor B. Sea-floor mapping of the Sumisu Rift, Izu-Ogasawara (Bonin) Island Arc // Bull. Geol. Surv. Japan. 1988. V. 39. № 1. P. 23–38.
 29. Yamazaki T. Heat flow in the Izu-Ogasawara (Bonin)-Mariana Arc // Bull. Geol. Surv. Japan. 1992. Vol. 43. № 4. P. 207–235.
 30. Yamazaki T., Ishihara T., Murakami F. Magnetic anomalies over the Izu-Ogasawara (Bonin) Arc, Mariana Arc and Mariana Trough // Bull. Geol. Surv. Japan. 1991. V. 42. № 12. P. 655–689.
 31. Yasa M. Sofugan tectonic line. A new tectonic boundary separating northern and southern parts of the Ogasawara (Bonin) Arc, northwest Pacific // Formation of Active Ocean Margins. Edited by N. Nasu et al. TERRAPUB. Tokio. 1985. P. 483–496.
 32. Yasa M., Nochara M. Petrographic and geochemical along-arc variations of volcanic rocks on the volcanic front of the Izu-Ogasawara (Bonin) Arc // Bull. Geol. Surv. Japan. 1992. V. 43. № 7. P. 421–456.
 33. Tayama R. Geomorfology, geology and coral reefs of the north Marianas group. Inst. Geol. Paleontol., Tohoku Imp. Univ. 23. 1936. 81 p. (in Japanese).
 34. Tanakadate H. Volcanoes in the Mariana Islands in the Japanese Mandated South Seas // Bull. Volcanologique. 1940. Ser. 2. Tome 6. P. 199–226.
 35. Hees H.H. Major structural features of the western North Pacific an interpretation of H.O. 5484, bathymetric chart, Korea to New Guinea // Bull. Geol. Soc. Amer. 1948. V.59. P. 417–446.
 36. Гавриленко Г.М. Подводный вулкан Эсмеральда и связанное с ним железомарганцевое рудообразование // Вулканология и сейсмология. 1981. № 1. С. 51–55.
 37. Гавриленко Г.М., Горшков А.П., Скрипко К.А. Активизация газо-гидротермальной деятельности подводного вулкана Эсмеральда в январе 1978 г. и ее влияние на химический состав морской воды // Вулканология и сейсмология. 1980. № 2. С. 19–29.
 38. Горшков А.П., Абрамов В.А., Сапожников Е.А. и др. Геологическое строение подводного вулкана Эсмеральда // Вулканология и сейсмология. 1980. № 4. С. 65–78.
 39. Gorshkov A.P., Gavrilenko G.M., Seliverstov N.I., Scripko K.A. Geologic structure and fumarolic activity of the Esmeralda submarine volcano // Arquipelago. Univ. dos Azores. Ponta Delgada. 1982. P. 271–298.
 40. Селиверстов Н.И. Сейсмоакустические исследования переходных зон. М.: Наука, 1987. 112 с.
 41. Богданов Ю.А., Сорохтин О.Г., Зоненишайн Л.П. и др. Железо-марганцевые корки и конкреции подводных гор Тихого океана. М.: Наука, 1990. 229 с.
 42. Дубинин А.В., Успенская Т.Ю. Геохимия и особенности процесса марганцевого рудообразования в осадках биопродуктивных зон океана // Литология и полезные ископаемые. 2006. № 1 С. 1–16.
 43. Ferguson J., Lambert I.B. Volcanic exhalations and metal enrichments at Matupi Harbor, New Britain, T.P.N.G. // Econ. Geol. 1972. V. 67. № 1. P. 25–37.
 44. Шулькин В.М., Цуканова Е.В., Майборода А.Б. Влияние современной гидротермальной деятельности на распределение металлов в водах бухты Матупи (Папуа – Новая Гвинея) // Геохимия. 1992. № 3. С. 389–399.
 45. Шулькин В.М., Цуканова Е.В., Майборода А.Б. Влияние современной гидротермальной деятельности на содержание металлов в донных осадках бухты Матупи (острова Новая Британия, Папуа Новая Гвинея) // Литология и полезные ископаемые. 1992. № 2. С. 3–13.
 46. Koschinsky A., Hein J.R. Uptake of elements from seawater by ferromanganese crusts: solid-phase associations and seawater speciation // Mar. Geol. 2003. V. 198. P. 331–351.
 47. Wright I.C., de Ronde C.E.J., Faure K., Gamble J.A. Discovery of hydrothermal sulfide mineralization from southern Kermadec arc volcanoes (SW Pacific) // Earth Planet. Sci. Lett. 1998. V. 164. P. 335–343.
 48. De Ronde C.E.J., Baker Ed. T., Massoth G. J. et al. Intra-oceanic subduction-related hydrothermal venting, Kermadec volcanic arc, New Zealand // Earth and Planetary Science Letters. 2001. V. 193. P. 359–369.
 49. Пузанков Ю.М., Стефанов Ю.М. Радиоактивные элементы как индикаторы типов коры, формирующейся в основании и обрамлении активных окраин // Взаимосвязь между тектоникой, сейсмичностью, магмообразованием и извержениями вулканов в вулканических дугах. Материалы IV международного совещания по процессам в зонах субдукции Японской, Курило-Камчатской и Алеутской островных дуг. Петропавловск-Камчатский. 21–27 августа 2004 г. / Отв. ред. Е.И. Гордеев. Петропавловск-Камчатский: ИВИС ДВО РАН, 2004. С. 163–164.
 50. Lloyd E.F., Nathan S., Smith I.E.M., Stewart R.B. Volcanic history of Macauley Island, Kermadec Ridge, New Zealand // New Zealand Journal of Geology and Geophysics. 1996, V. 39. P. 295–308.
 51. Страхов Н.М. Проблемы геохимии современного океанского литогенеза. М.: Наука. 1976. 300 с.
 52. Koschinsky A., Halbach P. Sequential leaching of marine ferromanganese precipitates: Genetic implications // Geochim. Cosmochim. Acta. 1995. V. 59. № 24. P. 5113–5127.
 53. Chester R., Hughes M.J. A chemical technique for the separation of ferromanganese minerals, carbonate minerals and adsorbed trace elements from pelagic sediments. // Chemical Geology. 1967. V. 2. № 3. P. 249–262
 54. Дубинин А.В. Fe-Mn корка на пелагических осадках: геохимия и условия образования // Геохимия. 1998. № 11. С. 1152–1163.

55. Лукашин В.Н., Лисицын А.П. Галлий // В кн.: Геохимия элементов-гидролизатов. Под ред. Ронова А.Б. М.: Наука. 1980. С. 50–70.
56. Flegal A.R., Sanudo-Wilhelmy S. Particulate thallium fluxes in the northeast Pacific // *Mar. Chem.* 1989. V. 28. P. 61–75.
57. Moffett J.W. Microbially mediated cerium oxidation in sea water // *Nature*. 1990. V. 345. № 6274. P. 421–423.
58. Moffett J.W., Ho J. Oxidation of cobalt and manganese in sea water via a common microbially catalyzed pathway // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1996. V. 60. № 18. P. 3415–3424.
59. Takahashi Y., Manceau A., Geoffroy N. et al. Chemical and structural control of the partitioning of Co, Ce and Pb in marine ferromanganese oxides // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2007. V. 71. P.984–1008.
60. 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 crust: Reconstruction of seawater paleochemistry // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1999. V. 63. № 11/12. P. 1689–1708.
61. Bau M. Controls on the fractionation of isovalent trace elements in magmatic and aqueous systems: evidence from Y/Ho, Zr/Hf, and lanthanide tetrad effect // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1996. V. 123. P. 323–333.
62. Kuhn T., Bostick B.C., Koschinsky A. et al. Enrichment of Mo precipitates: possible Mo sources? Formation process and phase associations // *Chem. Geol.* 2003. V. 199. P. 29–43.
63. Кронен Д. Подводные минеральные месторождения. М.: Мир, 1982. 392 с.