

УДК 553.2 (265.54)

## ЦВЕТНЫЕ, БЛАГОРОДНЫЕ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ МЕТАЛЛЫ В ЖЕЛЕЗО-МАРГАНЦЕВЫХ КОРКАХ И БАЗАЛЬТАХ ВОЗВЫШЕННОСТИ БЕЛЯЕВСКОГО (ЯПОНСКОЕ МОРЕ)

© 2010 Н.В. Астахова, О.Н. Колесник, В.Т. Съедин

*Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева ДВО РАН,  
Владивосток, 690041; e-mail: n\_astakhova@poi.dvo.ru*

При изучении аншлифов железо-марганцевой корки и базальтов возвышенности Беляевского (Японское море) обнаружены многочисленные включения мелких зерен цветных (Cu, Zn, Sn, Ni, Pb, As), благородных (Ag) и редкоземельных (La, Ce, Nd, Pr) металлов. Эти металлы образуют самостоятельные минеральные фазы: оксиды, сульфиды, сульфаты, фосфиды, интерметаллические соединения или встречаются в самородном виде. Учитывая, что в рудной корке и базальтах содержится практически один и тот же комплекс аксессуарных металлов, можно говорить об общем источнике последних. Этим источником, вероятнее всего, являются высокотемпературные постмагматические газо-гидротермальные рудоносные флюиды.

*Ключевые слова: железо-марганцевые; базальты; цветные, благородные, редкоземельные металлы; Японское море.*

Первые железо-марганцевые образования в Японском море были обнаружены при драгировании возвышенности Первенца в 20-м рейсе НИС «Первенец» отдела морской геологии ТОИ ДВО РАН в 1973 году (Пушин и др., 1975). В следующих экспедициях корки мощностью от нескольких мм до 20 см были подняты при драгировании привершинных частей большинства подводных возвышенностей (Астахова 2007а, 2007б; Астахова, Введенская, 2003; Грамм-Осипов, Репечка, 1975; Михайлик, 2009; Можеровский и др., 1989; Скорнякова и др., 1987; Штеренберг и др., 1986) этого региона.

При детальном изучении рудных корок с помощью микрозондового анализатора JXA8100 были обнаружены многочисленные включения мелких (от 1 до 100 мкм) зерен цветных, благородных и редкоземельных металлов в виде самородных элементов, сульфидов, сульфатов, оксидов или интерметаллических соединений (Астахова, 2008). Тогда же было выдвинуто предположение о том, что поступление этих металлов связано с поствулканическими газо-гидротермальными процессами. Для того чтобы подтвердить или опровергнуть это предположение, мы изучили аншлифы вулканических пород и железо-марганцевой корки возвышенно-

сти Беляевского (рис. 1) и провели сравнительный анализ полученных данных.

### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Материалом для исследования послужили образцы базальтов и железо-марганцевой корки возвышенности Беляевского из коллекции отдела геологии и геофизики ТОИ ДВО РАН, драгированные в 36-м (1980 г.) и 37-м (1981 г.) рейсах НИС «Первенец».

Для выяснения форм нахождения и особенностей распределения аксессуарных металлов были изготовлены аншлифы железо-марганцевой корки и базальтов (рис. 2б-д), которые изучались при помощи микрозондового анализатора JXA-8100 (JEOL Ltd., Япония) с тремя волновыми спектрометрами, доукомплектованного энергодисперсионным спектрометром INCAx – sight (Oxford Instruments Analytical Ltd., Англия).

Анализ осуществлялся при ускоряющем напряжении 20 кВ, угол отбора излучения составлял 45°. В ходе анализа использовалась библиотека эталонов пользователя. Количественный и полуколичественный анализ производился по процедуре PhyRoZ, являющейся стандартной

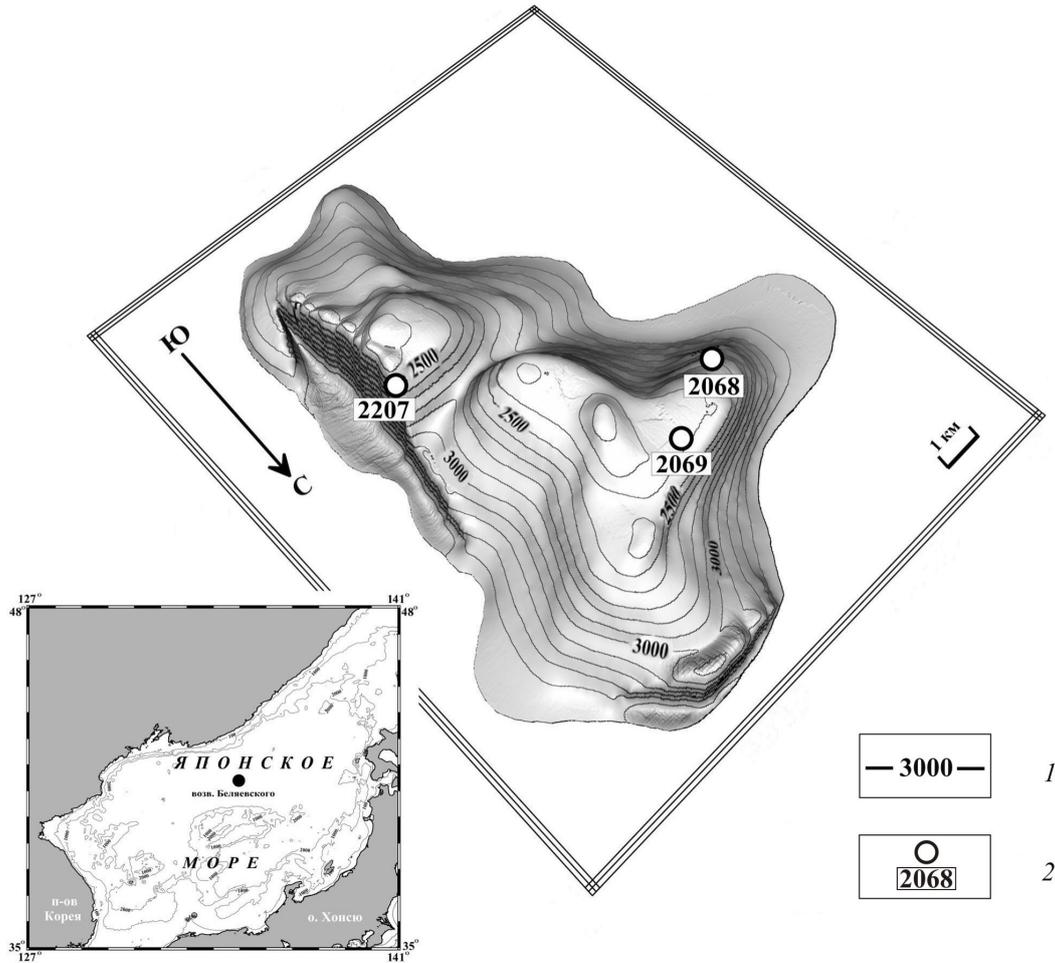


Рис. 1. Рельеф возвышенности Беляевского. Основа – данные эхолотного промера (36-й рейс НИС «Первенец», 1980 г., нач. экспедиции – Е.П. Леликов); 1 – изобаты; 2 – станции драгирования и их номера.

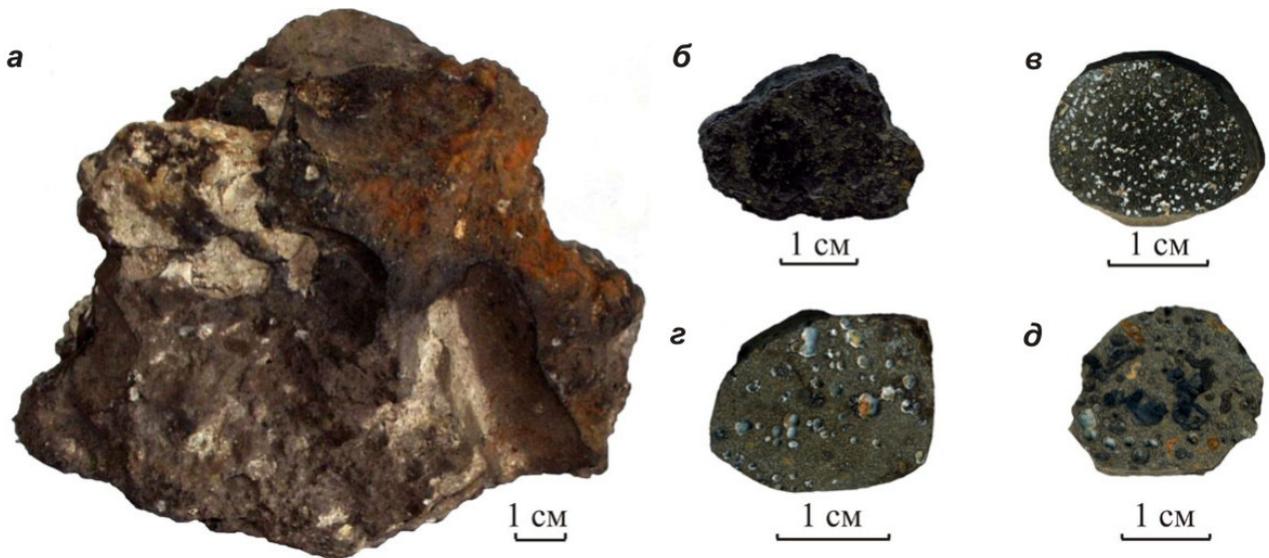


Рис. 2. Железо-марганцевые корки и базальты возвышенности Беляевского: а – образец железо-марганцевой корки (ст. 2069); б – аншлиф рудной корки (ст. 2069); в-д – аншлифы базальтов (в-г – ст. 2068, д – ст. 2207).

программой энергодисперсионного анализатора Link ISIS.

Для исследования образец напылялся тонким слоем углерода. Объем области, в которой производилось определение химического состава, принимался в среднем за грушевидный объем с максимальным размером 3-4 мкм. Рентгеновский спектр этой области анализировался ЭДС и отображался на экране компьютера, который с помощью программного обеспечения производил анализ данного спектра и указывал положения линий тех элементов, которые были программно обнаружены.

### ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ ВОЗВЫШЕННОСТИ БЕЛЯЕВСКОГО

Возвышенность (вулкан) Беляевского (старое название – вулкан Безымянный) расположена в глубоководной Центральной котловине Японского моря. Возвышенность вытянута в меридиональном направлении и имеет две вершины на общем основании (рис. 1). Подножье возвышенности ограничивается изобатой 3500 м, а пологие, почти плоские вершины – 2500 м. Перепад высот между вершинами составляет 400 м. Поверхность северной вершины осложнена тремя конусами, над одним из которых зафиксирована наименьшая глубина – 2170 м. Драгирование северной и южной вершин проводилось, соответственно в 36-м (1980 г.) и 37-м (1981 г.) рейсах НИС «Первенец» ТОИ ДВО РАН.

Вулканические породы возвышенности Беляевского представлены базальтами среднемиоцен-плиоценового возраста (Леликов, Емельянова, 2007; Леликов и др., 2001; Съедин, Емельянова, 2006). Изотопный возраст драгированных базальтов, определенный К-Аг методом, составляет  $12.0 \pm 1$  и  $4.4 \pm 0.3$  млн. лет (Леликов и др., 2001; Съедин, Емельянова, 2006).

Базальты возвышенности Беляевского сформировались в подводных условиях, на что, по нашему мнению (Съедин, 1987, 1989), указывает наличие фрагментов шаровой отдельности секториальной (клиновидной) формы со стекловатой коркой закаливания. Эти базальты являются типичными образованиями для возвышенностей глубоководных котловин Японского моря и относятся к формационно-геохимическому типу пострифтовых вулканитов вулканических гор и построек глубоководных котловин (Съедин, 2008). Отличительной чертой базальтов возвышенности Беляевского является их высокая (до 40%) пористость, которая свидетельствует о высокой флюидонасыщенности исходной магмы (Свининников, Съедин, 1984).

Железо-марганцевые корки, согласно отчетам по 36-му и 37-му рейсам НИС «Первенец», были

подняты при драгировании привершинных частей обеих вершин. К сожалению, корки с южной вершины (ст. 2207) утеряны, поэтому был изучен лишь образец с северной вершины (ст. 2069, координаты:  $41^{\circ}26.0'$  с.ш. и  $134^{\circ}59.6'$  в.д.; глубина 2500-2200 м).

### ЖЕЛЕЗО-МАРГАНЦЕВЫЕ КОРКИ

При драгировании северной вершины возвышенности Беляевского (36-й рейс НИС «Первенец», 1980 г.) было поднято около 60 кг остроугольных обломков железо-марганцевых корок с максимальными размерами  $30 \times 20 \times 15$  см. Корки отличаются смоляно-черным цветом, сильным металлическим блеском на изломе, гладкой верхней и шероховатой нижней поверхностью. Они имеют слоистое строение. Нижние слои более массивные, для верхних слоев характерно четкое радиально-дендритовое строение. Содержание Mn – 22.84 %, Fe – 0.04 % (табл. 1, обр. 2069) (Астахова, Введенская, 2003).

Железо-марганцевые образования с северной вершины вулкана Беляевского также были подняты с глубины 2500 м в 35-м рейсе НИС «Дмитрий Менделеев» ИО АН в 1985 г. (Скорнякова и др., 1987). Они представлены уплощенными, нередко кавернозными плитками размером от 5 до 12 см в максимальном сечении. Большинство плиток содержат включения или отпечатки раковин двустворчатых моллюсков. Характер сохранности раковин, их горизонтальное расположение, наличие целых плотно закрытых пустых раковин, а также их многочисленность – все это свидетельствует о прижизненном скоплении и последующем быстром захоронении биоценоза. В одной из крупных плиток при расколе обнаружена линза серого мягкого осадка с раковинами фораминифер позднеплейстоценового возраста (Скорнякова и др., 1987). Плитки имеют грубо-слоистое строение с чередованием рыхлых и плотных массивных слоев гидроокислов марганца. Содержание Mn – 44.29 и 50.73%, Fe – 0.96 и 0.59 % соответственно (табл. 1, обр. 3136-6).

### ФОРМЫ ВЫДЕЛЕНИЯ АКЦЕССОРНЫХ МЕТАЛЛОВ В ЖЕЛЕЗО-МАРГАНЦЕВОЙ КОРКЕ

Микронзондовое изучение аншлифа железо-марганцевой корки (ст. 2069) показало, что она имеет неоднородный химический состав: выделяются участки марганцевого, с примесью Si (до 2.9%), Fe (до 2.5%), Ва (до 6.4%) и иногда Cr (до 4.3%), и железо-кремнистого составов (табл. 2). Отложения марганца более поздние по отношению к железо-кремнистым. Участки с разным химическим составом выделяются в виде полос или пятен различной формы (рис. 3). Границы

ЦВЕТНЫЕ, БЛАГОРОДНЫЕ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ МЕТАЛЛЫ

**Таблица 1.** Химический состав железо-марганцевых корок возвышенности Беляевского, вес. % (Астахова, Введенская, 2003; Скорнякова и др., 1987)

Элемент	1	2	3	Элемент	1	2	3
Mn	22.84	44.29	50.73	Ni	0.083	0.009	0.008
Fe	0.04	0.96	0.59	Co	0.009	0.006	0.005
Ti	0.01	0.03	0.01	Cu	0.015	0.003	0.002
Mn/Fe	571.0	46.1	86.0	Mo	0.024	0.023	0.022
Si	-	4.0	2.26	Pb	0.003	-	-
Al	-	0.65	0.37	Cr	-	0.006	0.006
Ba	0.113	-	-	Zn	0.057	0.008	0.005
Sr	0.127	-	-	Ag	0.0001	-	-

Примечание. Символ «-» – элемент не анализировался; 1 – обр. 2069; 2, 3 – обр. 3136-6 (2 – рыхлый слой рудного вещества, 3 – плотная сливная рудная масса).

**Таблица 2.** Химический состав (вес. %) матрицы железо-марганцевой корки (ст. 2069) и марганцевых образований в базальтах (ст. 2207) возвышенности Беляевского

участки	Mn	Fe	Si	O	Pb	Ni	As	Ti	W	F	Cl	P	S	Na	Mg	Al	K	Ca	сумма
Железо-марганцевая корка (ст. 2069)																			
1	42.36	1.94	2.59	32.13				0.39			0.47			1.80	2.03	0.57	1.23	0.47	85.98
2	0.57	19.70	22.14	29.52										1.26	1.66	0.87	2.43		78.15
Базальт (ст. 2207, обр. 2207-2)																			
3	14.77	16.33	9.18	22.98				1.07			0.62	0.37		1.34	1.74	1.85	0.58	1.04	71.87
4	34.01	3.23	4.87	26.73				0.93			0.33			1.24	2.19	2.33	0.91	0.52	77.30
5	31.38	2.53	7.27	29.37				0.79			0.43		0.18	1.20	2.41	3.05	0.96	0.62	80.19
6	20.77	2.98	11.98	32.54				0.65			0.59			1.61	2.81	5.62	0.84	0.59	80.97
7	43.73		0.40	26.84	0.65			0.43			0.18			1.20	2.01	0.65	1.03	0.50	77.61
8	37.75	0.58	1.65	28.76				0.51	0.12		0.32		0.20	1.18	3.66	2.38	0.77	0.46	78.35
9	41.23	0.67	0.46	27.71	0.59	0.90		0.24		2.68	0.26		0.25	2.33	2.26	0.34	1.09	0.86	81.86
10	37.70	1.39	1.68	33.40	3.38	0.53	0.34	0.16			0.51			2.58	3.31	1.60	0.26	0.96	87.81

между ними довольно четкие. В марганцевой матрице иногда отмечается присутствие фтора и практически повсеместно хлора. В матрице железо-кремнистого состава обнаружены пятнистые выделения барита (рис. 3б). Выявлены участки с волокнистым органическим веществом, напоминающим бактериальные маты (рис. 3б, 3д).

Проведенное исследование показало, что в корке содержатся многочисленные включения зерен цветных (Cu, Zn, Sn, Ni, W), черных (Cr, Fe), благородных (Ag) и редкоземельных (La, Ce, Nd) металлов в виде самородных элементов, сульфидов, сульфатов, окислов или интерметаллических соединений. Размеры зерен в основном составляют первые микроны (рис. 3).

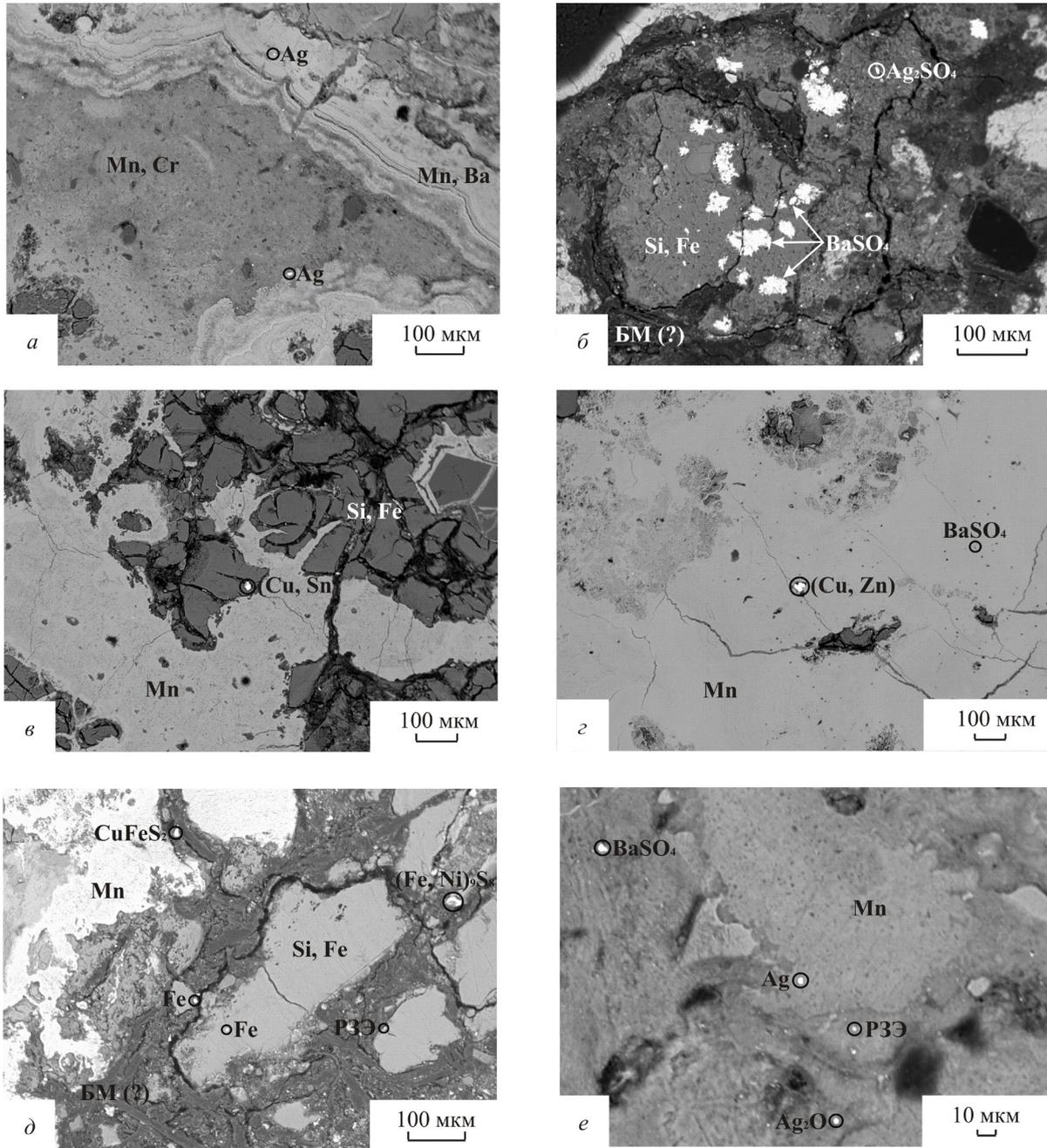
Цветные металлы встречаются в виде интерметаллических соединений меди и цинка или меди и олова, сульфидов, представленных, судя по данным микронзондового анализа, халькопиритом, сфалеритом и, вероятно, пентландитом (Fe, Ni)<sub>9</sub>S<sub>8</sub> с примесью эрбия (табл. 3, 4; рис. 3в-д,

4а-з). Большинство зерен в той или иной степени окислено. Олово, кроме того, присутствует в виде оксидов со степенью окисления +2 и соответствует формуле SnO. Обнаружено зерно вольфрама с высоким содержанием титана и кобальта (табл. 3). Вероятно, это интерметаллический сплав W-Ti-Co.

Зерна черных металлов представлены интерметаллическими соединениями состава Fe-Cr, часто с примесью меди и цинка, сульфидами и окислами железа.

Из благородных металлов выявлены лишь многочисленные зерна серебра, встречающегося в самородном виде, в виде окислов, сульфидов и, возможно, образующего оксигалоидные соединения с хлором (табл. 5; рис. 4е, 4ж). Иногда серебро содержит примесь меди и цинка.

Редкоземельные элементы в корке с возвышенности Беляевского образуют самостоятельные минеральные фазы Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub>×CrO<sub>3</sub>, где лантаниды представлены La-Ce-Nd (табл. 6; рис. 4з).



**Рис. 3.** Формы выделения благородных, цветных и редкоземельных металлов в железо-марганцевой корке возвышенности Беляевского. Вид в отраженных электронах: *a* – выделение гидроксидов Mn, обогащенных Cr (до 4.3%) и Ba (до 6.4%), в последних – зерна самородного серебра; *b* – пятнистое выделение барита в железо-кремнистой матрице, БМ (?) – бактериальные маты (?); *в* – взаимоотношение марганцевой и железо-кремнистой матриц, в последней – зерно состава Cu-Sn; *г* – выделение цинкистой меди в марганцевой матрице; *д* – сульфиды цветных металлов и оксиды P3Э на участке развития бактериальных (?) матов; *е* – выделения серебра, P3Э и барита в марганцевой матрице.

### БАЗАЛТЫ ВОЗВЫШЕННОСТИ БЕЛЯЕВСКОГО

Вулканические породы возвышенности Беляевского подняты на всех станциях драгирования (рис. 1) в виде глыб и обломков различной размерности (общий объем около 100 кг). Они представлены только оливин-плагиоклазовыми базальтами с различными

соотношениями в них оливина и плагиоклаза. Для детального изучения было отобрано 3 образца – два с северной (обр. 2068, 2068-1-б) и один с южной вершины (обр. 2207-2). Все отобранные образцы несут следы вторичных изменений, которые легко диагностируются по внешнему виду пород. Одни образцы покрыты сизым налетом. Поры в них частично или полностью заполнены этим же веще-

ством сизого цвета (обр. 2207-2). В других образцах поры полностью (обр. 2068) или частично (обр. 2068-1-б) заполнены вторичными минералами светло-серого или желтоватого цветов.

**Обр. 2068** – пористый порфиновый оливин-плагиоклазовый базальт с гиалопилитовой основной массой. Поры мелкие (до 1 мм) и составляют 20-25% породы. Вкрапленники составляют 5-7% породы и представлены в основном плагиоклазом. Плагиоклаз вкрапленников свежий, оливин обычно изменен. Поры в образце пустые или выполнены по стенкам вторичными минералами группы смектита.

**Обр. 2068-1-б** – пористый порфиновый оливин-плагиоклазовый базальт с гиалопилитовой основной массой. Базальт аналогичен предыдущему образцу. Отличается несколько большим количеством и размером (до 4 мм) пор, а также меньшими размерами вкрапленников.

**Обр. 2207-2** – пористый порфиновый оливин-плагиоклазовый базальт с гиалопилитовой основной массой. Количество порфиновых выделений больше, чем в предыдущих образцах (до 15% объема породы). Оливин практически не изменен.

#### ФОРМЫ ВЫДЕЛЕНИЯ АКЦЕССОРНЫХ МЕТАЛЛОВ В БАЗАЛЬТАХ

Микронзондовый анализ аншлифов показал, что в базальтах, драгированных с обеих вершин возвышенности Беляевского, содержатся многочисленные включения зерен цветных (Cu, Zn, Sn, Ni, Pb, W, As), черных (Cr, Fe, Mn), благородных (Ag) и редкоземельных (La, Ce, Nd, Pr) металлов.

Цветные металлы в базальтах представлены окисными соединениями меди и цинка или меди и олова, окислами олова и свинца, фосфидами никеля и железа, самородным никелем, оксигалоидными соединениями свинца, а также сульфидами, представленными, судя по данным зондового микроанализа, халькопиритом, арсенипиритом, сфалеритом и, вероятно, халькозинном с примесью свинца и олова (табл. 3, 4; рис. 5в-д, 6а-г). Минеральные фазы вольфрама, судя по данным микронзондового анализа, представлены шеелитом (табл. 3). Титан и железо обнаружены в самородном виде (табл. 3; рис. 5г, 5д, 6д), но значительно чаще встречаются различные окислы железа – ильменит, титаномагнетит с примесью ванадия, хромшпинелиды, рутил (табл. 3; рис. 5в, 5д, 5е). Наиболее интересными являются выделения гидроокислов марганца в пустотах базальта обр. 2207-2 (рис. 5а-б). Встречаются участки, где гидроокислы марганца обогащены Pb, Ni, As, W и F (табл. 2). На отдельных участках хорошо видна зональность марганцевого рудоотложения, что

указывает на изменение химического состава рудообразующего раствора от железо-марганцево-кремнистого через марганцево-кремнистый к чисто марганцевому (табл. 2; рис. 5а).

Из благородных металлов найдено лишь серебро, иногда с примесью теллура. Оно встречается в самородном виде, в виде окислов и сульфидов (табл. 5; рис. 5в, 6е, 6ж).

В базальтах обнаружены многочисленные, преимущественно мелкие, зерна оксидов легких редкоземельных элементов, представленных сочетаниями La-Ce-Pr-Nd или La-Ce-Nd. Эти соединения часто содержат примесь свинца и никеля (табл. 6; рис. 5д, 5е, 6з).

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Анализ полученного материала показал, что в изученных образцах базальтов и в железо-марганцевой корке возвышенности Беляевского содержатся практически идентичные комплексы цветных, благородных и редкоземельных металлов, лишь в некоторых случаях отличающиеся минеральными формами выделения. Несмотря на то, что в базальтах обеих вершин содержатся включения одних и тех же металлов, в образце с южной вершины (обр. 2207-2) таких включений значительно больше, а их состав более разнообразен. Вероятно, это связано с присутствием вещества сизого цвета в виде налета, покрывающего базальты и частично или полностью заполняющего поры в нем. Так как поры в этом образце заполнены гидроокислами марганца, то наиболее вероятно, что этот сизый налет представляет собой тонкую пленку гидроокислов марганца. Благодаря микронзондовому анализу удалось проследить изменение состава рудообразующих растворов во времени от железо-марганцево-кремнистого через марганцево-кремнистый к чисто марганцевому. К сожалению, мы не можем сравнить данные по составу рудного вещества в породах базальтов и в корках южной вершины. В корках северной вершины выделяются участки железо-кремнистого и марганцевого составов (табл. 2). Причем марганцевые образования более поздние, чем железо-кремнистые, что указывает на изменение состава рудообразующего раствора во времени. Заполнение гидроокислами марганца пор в базальте и зональность марганцевого рудоотложения подтверждают сделанный рядом авторов (Астахова, Введенская, 2003; Михайлик, 2009; Скорнякова и др., 1987; Штеренберг и др., 1986) ранее вывод о гидротермальном источнике марганца в железо-марганцевых корках подводных возвышенностей Японского моря.

В базальтах рудные минералы встречаются в породообразующих минералах, чаще на гра-

Таблица 3. Химический состав (вес. %) зерен цветных и черных металлов в железо-марганцевой корке и базальтах возвышенности Беляевского

зерна	Cu	Zn	Sn	Pb	Co	Ni	Sb	As	V	W	Ti	Cr	Fe	Mn	O	Cl	P	S	Si	Na	Mg	Al	K	Ca	сумма	
Железо-марганцевая корка (ст. 2069)																										
1	71.52		12.07					1.03					1.69	1.31	4.62											92.24
2	60.20		24.79											5.03	6.63		0.80	0.24								97.69
3	57.43	41.02												3.17	1.51		0.24									103.37
4	56.68	38.76												3.64												99.09
5	1.30	63.89										0.51	1.36	2.40	5.95				1.08			8.24				84.74
6			83.91										1.51	2.39	13.92				0.68	0.74						103.15
7					3.74						6.90	0.71	2.18	3.90	5.27				0.61					0.34		75.47
8												0.39	66.15	1.24	9.87		0.25		6.93		0.32	0.75	0.30			86.21
9											3.80		60.53		29.75				1.47		1.34	1.39				98.29
10	2.63	1.85										9.84	68.75	2.19	1.63		0.26		0.76							87.91
11	0.58											10.41	76.03	2.19	1.31				0.97							91.50
12												9.14	70.56	5.53	2.22				0.45							87.91
Базальт (ст. 2068, обр. 2068, 2068-1-6)																										
13	19.44	14.55			1.98								1.76		9.25	0.82		0.88	9.29	2.08	2.18	2.22			1.11	65.55
14			56.52										2.75		31.46				4.98	0.86	0.66	1.64			1.14	100.01
15				74.52									1.39		13.28				3.45	0.42	0.40	0.99			0.61	104.77
16					65.14						0.31		0.92		9.37	5.88			2.89	0.50		0.61			0.54	85.85
17													63.70				14.92		0.33						0.20	93.76
18										31.05	0.81		3.95		17.40	0.44	0.57		6.51	0.37	1.07	1.44	0.24	9.44	73.27	
19				0.91				0.55			0.23		57.97		12.43			0.36	8.16	0.95	1.27	2.27	0.26	1.18	89.07	
20	0.89	1.35		0.14							0.33		14.57		26.56	1.35	0.25	0.26	9.93	1.92	1.13	5.14	0.46	2.12	66.40	
21											70.57		0.49					0.18	0.44					0.25	71.93	
22									0.5		70.09		0.56						0.40							71.54

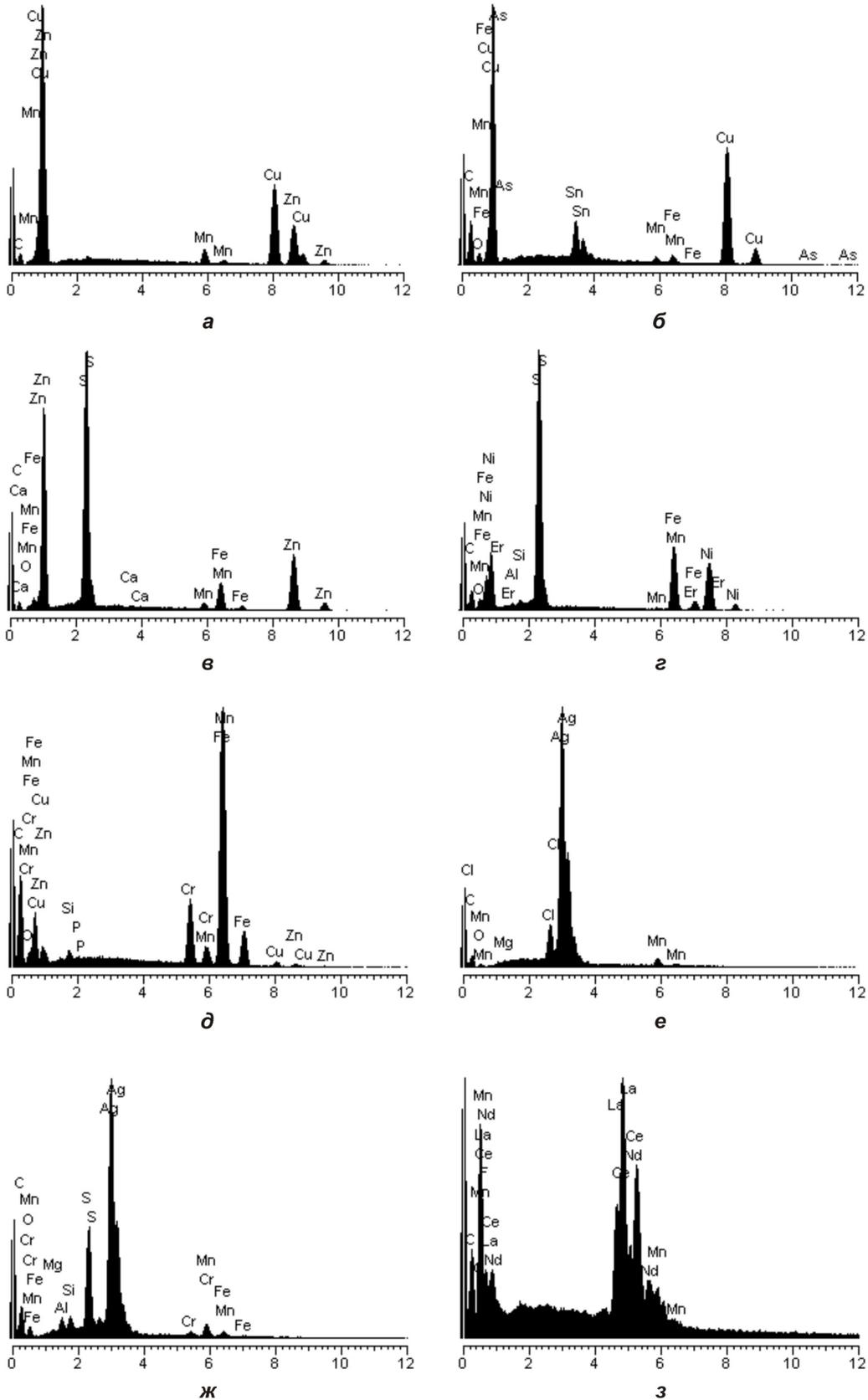
Таблица 3. Окончание

зерна	Cu	Zn	Sn	Pb	Co	Ni	Sb	As	V	W	Ti	Cr	Fe	Mn	O	Cl	P	S	Si	Na	Mg	Al	K	Ca	сумма	
Базальт (ст. 2207, обр. 2207-2)																										
23	52.19		30.63										2.03		11.08	0.28			2.85		0.82	0.85			0.60	101.33
24	24.09		16.29							0.26			1.58	3.89	20.04	0.56			5.77		1.33	3.03			1.61	78.45
25		38.66								0.29			2.62	0.32	27.75	0.19			12.74		1.14	6.33	0.28		3.20	93.51
26			57.13										1.16		33.51				3.67	0.50	0.37	2.36			1.34	100.04
27				42.47			1.13						1.35		12.49	0.40			6.67	0.50		0.51			0.62	66.14
28				42.42		1.15							1.23		12.11	0.85			4.29	0.64	0.21	2.24	1.04		0.57	66.75
29						13.94							60.47	0.28			16.66		1.37			0.51			0.41	93.63
30				1.71		9.48							42.45	0.45	8.81		8.35	0.40	4.95		1.71	1.12			0.69	80.11
31				1.19		11.39							46.89	1.17	5.64		6.51		4.42	0.61	1.02	1.92	0.18		0.83	81.77
32				0.92		77.18							1.46		1.96		5.98		1.51			1.11	0.28		0.28	90.68
33					1.71					42.48	0.20		1.73		27.86				10.47	1.38		7.63	0.21		5.17	98.83
34											73.25		0.43						0.24						0.25	74.17
35												0.56	85.5	0.86					3.39			0.40			0.24	90.96

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

Таблица 4. Химический состав (вес. %) зерен сульфидов цветных и черных металлов в железо-марганцевой корке и базальтах возвышенности Беляевского

зерна	Cu	Zn	Ni	Sn	Pb	As	W	Er	Cr	Ti	Fe	Mn	S	Si	O	P	Cl	Mg	Al	K	Ca	сумма	
Железо-марганцевая корка (ст.2069)																							
1	31.42								0.35		27.08	2.31	33.65										94.83
2	26.73								0.36		25.47	1.97	27.01	1.04	4.66				0.42				87.66
3		55.97									9.77	1.89	30.51		1.76						0.19		100.08
4			32.33					1.92			26.90	0.35	31.27	0.47	5.97				0.31				99.52
5			1.77						0.46		54.20	2.50	37.07										96.00
Базальт (ст. 2068, обр. 2068, 2068-1-6)																							
6	33.79			0.48	1.08						0.97		11.82	5.15	11.51	0.30	0.88	1.16	1.50			0.75	69.40
7	25.96										24.48		28.66	5.04	17.24			0.98	1.73	0.32	0.42		104.83
8	14.31						0.38				16.85		16.57	11.97	25.76			1.96	2.64	0.76	1.77		92.96
9											46.92		56.07										102.99
10											46.19		30.48	3.59	9.13			1.35	0.72		1.14		92.58
Базальт (ст. 2207, обр. 2207-2)																							
11	22.43					1.01					20.30	0.37	22.71	5.97	9.63			0.95	2.11	0.31	1.25		87.04
12	4.03	15.38				1.99				0.18	5.96	1.38	12.10	9.98	15.59			2.26	3.08	0.45	2.43		74.82
13							27.18			0.30	20.13		11.52	12.82	19.05				7.74	0.21	3.52		102.46
14											52.00		21.57	5.16	5.41			0.48	0.89		0.53		86.04



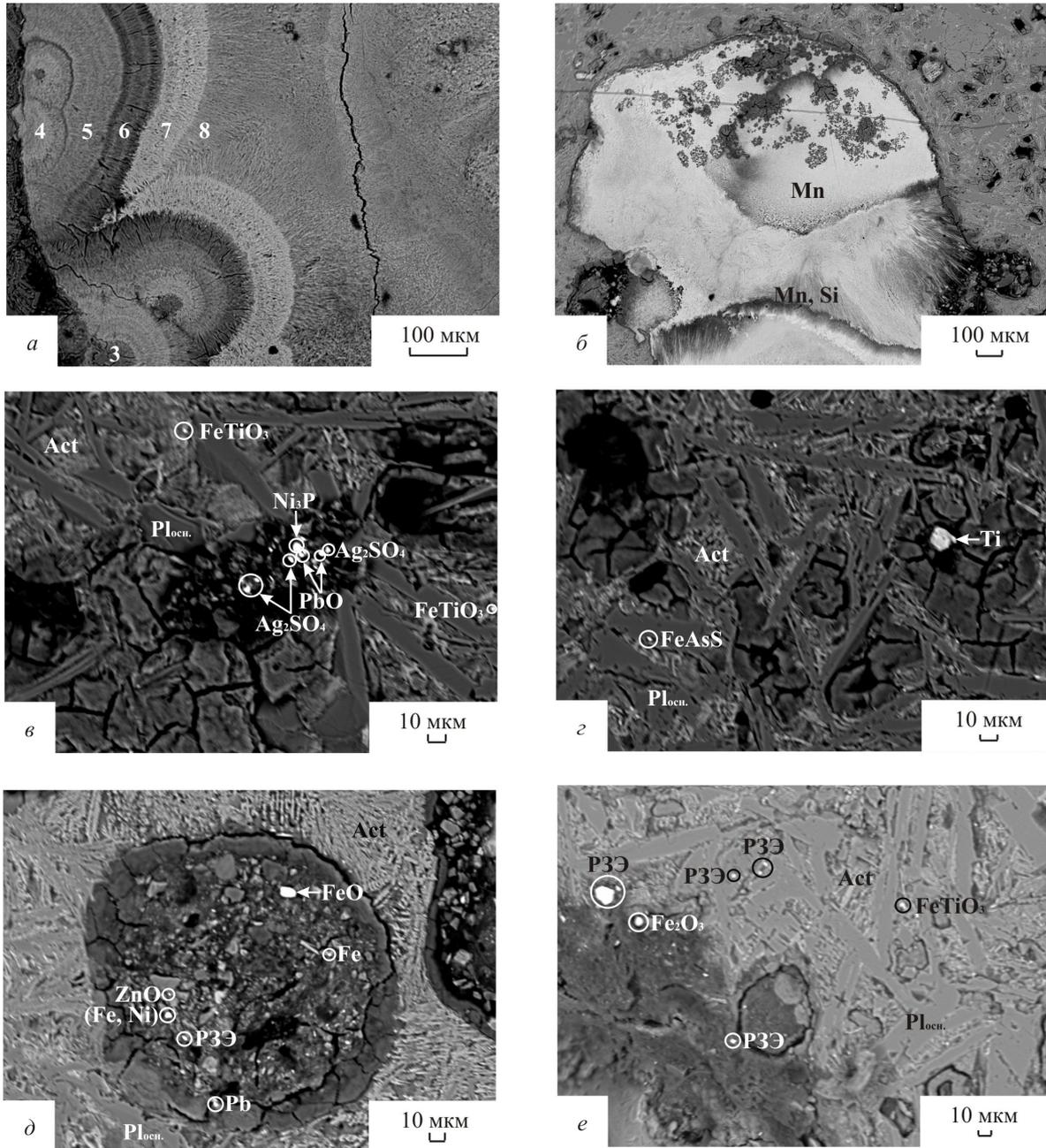
**Рис. 4.** Энергодисперсионные рентгеновские спектры зерен цветных (интерметаллические соединения меди с цинком (а) и оловом (б), табл. 3, зерна 4 и 1; сульфиды: галенит (в) и пентландит с примесью эрбия (г), табл. 4, зерна 3 и 4), черных (д – интерметаллическое соединение железа с хромом, табл. 3, зерно 10), благородных (е – самородное и д – сульфат серебра, табл. 5, зерна 2 и 5) и оксидов (ж) редкоземельных металлов в железо-марганцевой корке возвышенности Беляевского. По оси абсцисс – энергия, кэВ, по оси ординат – интенсивность излучения.

**Таблица 5.** Химический состав (вес. %) зерен благородных металлов в железо-марганцевой корке и базальтах возвышенности Беляевского

зерна	Ag	Cu	Zn	Te	S	Cl	Fe	Mn	Si	O	Cr	Na	Mg	Al	Ca	сумма
Железо-марганцевая корка (ст.2069)																
1	91.59							2.44	0.3	4.20						98.53
2	89.55					3.36		2.88		4.79			0.48			101.05
3	86.16							2.74		3.23			0.28			92.42
4	63.24	1.53	0.81				1.59	12.05	0.59	25.75			0.48	0.37		106.41
5	60.58				8.13		1.15	2.74	1.00	10.02	0.85		0.29	1.09		85.84
Жазальт (ст. 2068, обр. 2068, 2068-1-6)																
6	100.66			0.72			1.09		0.68	2.62				0.41		106.18
7	98.75				0.89		1.05		0.78	7.32			0.37	0.34		109.49
8	79.42						1.19		3.60	13.39			0.38	1.53		99.51
Базальт (ст. 2207, обр. 2207-2)																
9	93.85			0.67						5.04			0.34			99.90
10	58.68				8.30	0.26	1.48		1.96	16.08		0.51	0.37	1.08	0.46	89.18
11	43.11						1.02		8.42	7.40		0.93	0.36	4.80	3.11	69.13

**Таблица 6.** Химический состав (вес. %) зерен редкоземельных металлов в железо-марганцевой корке и базальтах возвышенности Беляевского

зерна	La	Ce	Pr	Nd	Pb	Ni	Cr	O	Fe	Mn	F	Cl	Ba	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	сумма
Железо-марганцевая корка (ст.2069)																				
1	19.64	39.79		8.21				18.87		3.03										89.53
2	10.76	21.16		5.07			10.57	14.87	5.11	5.65		0.87				1.05	1.07		0.45	76.64
3	9.97	17.89		1.89		0.12		14.96	6.19		0.74			0.52	0.94	1.04	9.56	0.70	0.41	64.93
Базальт (ст. 2068, обр. 2068, 2068-1-6)																				
4	17.16	41.58	4.05	8.65		0.05		8.03	0.92							0.35	0.84		0.78	82.40
5	15.36	32.80		6.42	0.95			16.99	1.42					0.67	0.85	3.18	0.19	0.48	0.48	79.33
Базальт (ст. 2207, обр. 2207-2)																				
6	7.33	17.03		3.16	1.33			32.78	2.27			0.35		1.20	1.14	4.90	25.23	0.17	2.40	99.28
7	15.18	33.37	2.70	6.15		0.21		19.30	0.86				0.48	0.34	4.69	6.26			2.60	92.15
8	11.07	24.83		4.63	0.68			27.54	2.50			0.23		1.17	1.87	4.57	13.77	0.34	1.91	95.10



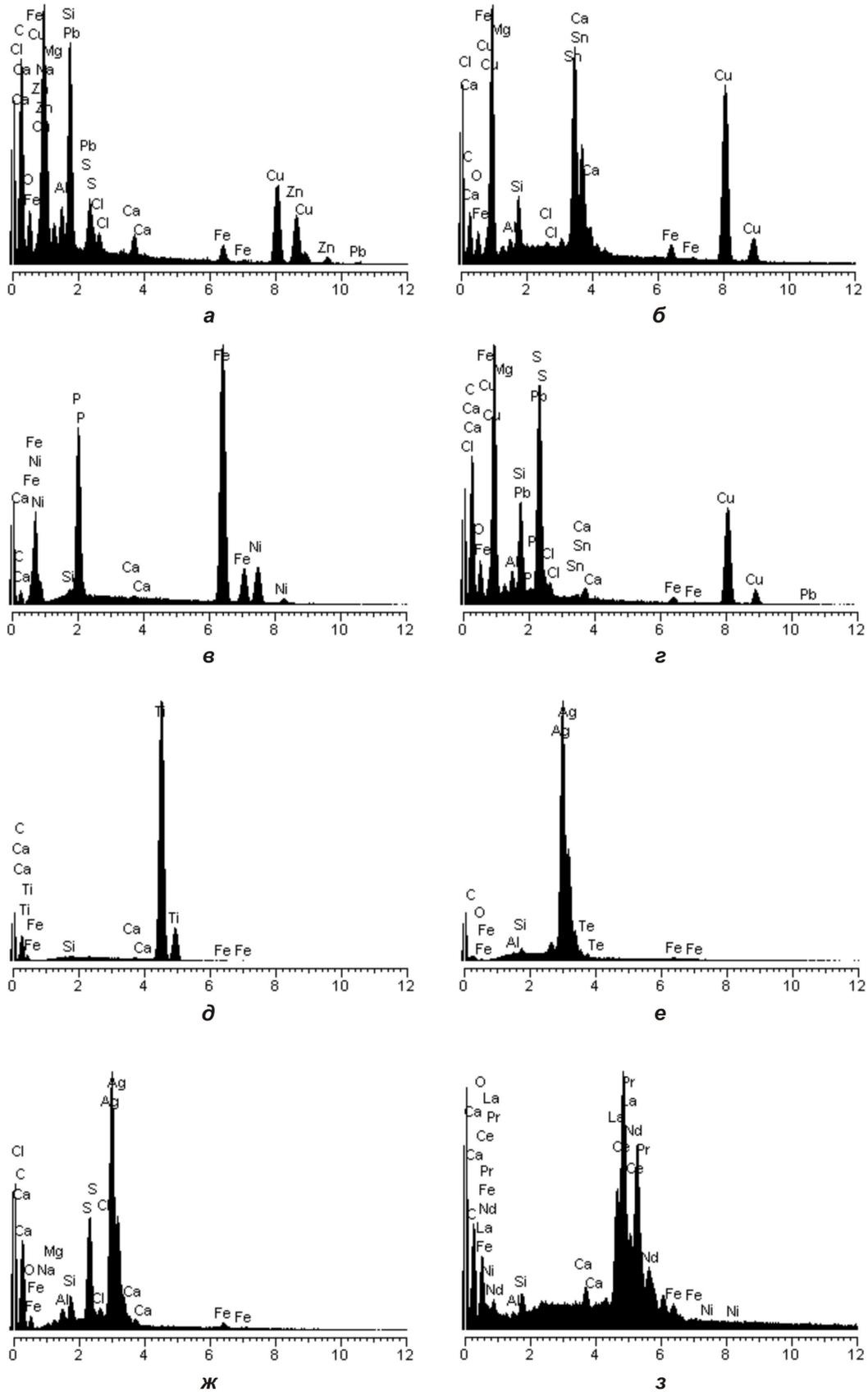
**Рис. 5.** Формы выделения благородных, цветных, черных и редкоземельных металлов в базальтах возвышенности Беляевского. Вид в отраженных электронах: *a* – зональность марганцевого рудоотложения в поре базальта, химический состав слоев приведен в табл. 2, участки 3-8; *б* – выделение гидроокислов марганца в поре базальта; *в* – зерна фосфидов, окислов и сульфатов цветных и благородных металлов; *г* – зерна самородного титана и арсенипирита; *д* – зерна цветных, черных и редкоземельных металлов в поре базальта, заполненной глинистым веществом; *е* – выделение зерен редкоземельных металлов между пороодообразующими минералами; Act – актинолит; Pl<sub>осн.</sub> – плагиоклаз основной; Q – кварц.

нице между ними (в основном это ильмениты, хромшпинелиды, частично зерна редкоземельных металлов), но большей частью в порах среди вторичных минералов или в мелких трещинках. В неизмененных базальтах зерен цветных металлов не обнаружено.

Сравнение данных по химическому составу зерен цветных, благородных и редкоземельных металлов (табл. 3-6) показало, что в базальтах и железо-марганцевых корках одни металлы

образуют одинаковые минеральные фазы, а другие – разные.

**Медь** является наиболее распространенным цветным металлом. Она образует соединения с цинком или оловом. Но если в корке присутствуют как интерметаллические, так и окисленные соединения, то в базальтах – только окисленные. Из сульфидов повсеместно встречается халькопирит, а халькозин (?) обнаружен лишь в базальтах.



**Рис. 6.** Энергодисперсионные рентгеновские спектры зерен цветных (окисленные интерметаллические (?) соединения меди с цинком (а) и оловом (б), табл. 3, зерна 13 и 23; в – шрейберзит (?) (Fe,Ni)<sub>3</sub>P табл. 3, зерно 17; г – халькозин(?), табл. 4, зерно 6; д – самородный титан, табл. 3, зерно 21), благородных (е – самородное и д – сульфат серебра, табл. 5, зерна 6 и 10) и оксидов (ж) редкоземельных металлов в базальтах возвышенности Беляевского. По оси абсцисс – энергия, кэВ, по оси ординат – интенсивность излучения.

**Цинк**, помимо соединений с медью, встречается в виде окислов и сульфидов как в корке, так и в базальтах.

**Олово** в корке и базальтах, кроме соединений с медью, находится еще и в виде окислов, но в корке оно имеет степень окисления +2 ( $\text{SnO}$ ), а в базальте +4 ( $\text{SnO}_2$ ).

**Никель** в соединении с железом в корке встречается в виде сульфидов, а в базальтах — фосфидов.

**Свинец** образует самостоятельные минеральные фазы — окислы и хлориды — лишь в базальтах, тогда как в корке не выявлена даже примесь свинца в минералах других металлов. Следует отметить, что в железо-марганцевых корках с других возвышенностей Японского моря обнаружены сульфиды свинца, а также интерметаллические соединения свинца с медью и цинком, медью и оловом, часть из которых окислена (Астахова, 2008).

**Вольфрам** в корке присутствует, вероятно, в форме интерметалоида с титаном и кобальтом, а в базальтах — в виде шеелита. Во всех минеральных фазах вольфрама присутствует кобальт.

**Мышьяк** в базальтах обнаружен в виде минеральных фаз  $\text{FeAsS}$  (арсенопирит?), а в корке — как примесь в зернах состава  $\text{Cu-Sn}$ .

**Железо** присутствует повсеместно в самородных, окисных и сульфидных минеральных фазах.

**Марганец** является основным рудообразующим элементом в корке, а в базальтах он выполняет поры и другие пустоты, причем в базальтах наблюдается зональный рост отложенный марганца.

**Хром** в корке образует интерметаллические соединения с железом, а в базальтах входит в состав хромшпинелидов.

**Титан** отмечается в корке и базальтах как примесь в минералах других металлов, но в базальтах обнаружен самородный титан и многочисленные зерна ильменита, а также титаномагнетита с примесью ванадия.

**Серебро** встречается как в корке, так и в базальтах в самородном виде, в окисной и сульфидной форме.

**Редкие земли** в корке и базальтах образуют самостоятельные минеральные фазы, химический состав которых соответствует формулам  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  и  $\text{Ln}_2\text{O}_3 \times \text{CrO}_3$ , а лантаниды представлены  $\text{La-Ce-Nd}$ , реже  $\text{La-Ce-Pr-Nd}$ .

Учитывая, что большинство перечисленных металлов определены в конденсатах магматогенных газов, полученных на различных вулканах мира (Трухин, 2003), с большой долей уверенности можно говорить о том, что их источником являются магматогенные флюиды.

Высокая пористость базальтов, указывающая на значительную газонасыщенность исходной магмы, а так же их геохимические особен-

ности, свидетельствующие о мантийном происхождении вулканитов (Леликов, Емельянова, 2007), позволяют сделать вывод о глубинном источнике рудоносных флюидов, сопровождающих вулканизм возвышенности Беляевского.

Образование различных по составу самородных металлов и интерметаллических соединений возможно лишь в резко восстановительной среде. Формирование подобных комплексов самородных металлов и интерметаллических соединений наблюдается в настоящее время в продуктах эксгаляций Большого трещинного Толбачинского извержения. Согласно С.Ф. Главадских (1990), перенос и концентрация рудных элементов происходит в особых восстановительных условиях, которые создавались при фракционировании эндогенного флюида, отделившегося от базальтового расплава. Накопление продуктов эксгаляций происходит в участках интенсивной газовой фильтрации и является ее минеральным отражением.

Почти аналогичный комплекс акцессорных металлов в базальтах и железо-марганцевой корке, обнаружение их в самородном виде, в виде интерметаллических соединений и в сульфидной форме указывают на то, что источниками их являются высокотемпературные газогидротермальные флюиды. Под воздействием этих флюидов происходит обогащение базальтов и покрывающих их железомарганцевых корок возвышенности Беляевского цветными, благородными и редкоземельными металлами.

Возвышенность Беляевского представляет собой долгоживущий вулканический центр (Леликов, Емельянова, 2007; Леликов и др., 2001; Съедин, Емельянова, 2006). Следовательно, можно предположить, что отделение магматогенных флюидов происходило длительное время и, возможно, в несколько стадий. Долговременное поступление рудоносных флюидов является одним из факторов формирования полиметаллических залежей, аналогичных обнаруженным в кальдерах и на склонах вулканов в Филиппинском море (Iizasa et al., 1992; Watanabe, Kajimura, 1994), поэтому этот район может быть выделен как перспективный для поиска подводных полиметаллических залежей.

## ВЫВОДЫ

Проведенные микрозондовые исследования аншлифов железо-марганцевой корки драгированной на возвышенности Беляевского показали, что цветные ( $\text{Cu}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Sn}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{As}$ ), благородные ( $\text{Ag}$ ) и редкоземельные ( $\text{La}$ ,  $\text{Ce}$ ,  $\text{Nd}$ ,  $\text{Pr}$ ) металлы не сорбируются железо-марганцевыми гидро-окислами из морской воды, а образуют самостоятельные минеральные фазы: оксиды, сульфиды, сульфаты, интерметаллические

соединения – или встречаются в самородном виде. Учитывая, что в измененных базальтах возвышенности Беляевского содержится практически тот же комплекс цветных, благородных и редкоземельных металлов, что и в железомарганцевой корке, а часть пор базальтов заполнена гидроокислами марганца, можно говорить об одном и том же источнике этих металлов. Таким источником акцессорных металлов могут являться постмагматические высокотемпературные газо-гидротермальные рудоносные флюиды.

Работа выполнена при поддержке ФЦП «Мировой океан» и грантов ДВО РАН (№ 09-11-УО-07-001 и № 09-111-А-07-312).

#### Список литературы

- Астахова Н.В.* Аутигенные образования в позднекайнозойских отложениях окраинных морей Востока Азии. Владивосток: Дальнаука, 2007а. 244 с.
- Астахова Н.В.* Железо-марганцевые образования Японского моря, их химический состав и генезис. Дальневосточные моря России. М.: Наука, 2007б. С. 121-130.
- Астахова Н.В.* Благородные, редкоземельные и цветные металлы в железомарганцевых корках Японского моря // ДАН. 2008. Т. 422. № 4. С. 522-527.
- Астахова Н.В., Введенская И.А.* Химический состав и генезис железомарганцевых образований подводных вулканов и возвышенностей Японского моря // Вулканология и сейсмология. 2003. № 6. С. 1-8.
- Главадских С.Ф.* Самородные металлы и интерметаллические соединения в продуктах эксгальций Большого трещинного Толбачинского извержения (Камчатка) // Докл. АН СССР. 1990. Т. 313. № 2. С. 433-437.
- Грамм-Осипов Л.М., Репечка М.А.* Марганцевые корки на дне Японского моря // Океанология. 1975. Т. 15. Вып. 4. С. 672-674.
- Леликов Е.П., Емельянова Т.А.* Вулканогенные комплексы Охотского и Японского морей (сравнительный анализ) // Океанология. 2007. Т. 47. № 2. С. 294-303.
- Леликов Е.П., Емельянова Т.А., Съедин В.Т. и др.* Новые данные по радиоизотопному датированию вулканитов Японского и Охотского морей // Тихоокеанская геология. 2001. № 5. С. 118-122.
- Михайлик П.Е.* Состав, строение и условия формирования железомарганцевых корок Японского и Охотского морей. Автореф. дисс. канд. геол.-минерал. наук. Владивосток, 2009. 23 с.
- Можеровский А.В., Грамм-Осипов Л.М., Волкова Т.И., Можеровская Л.В.* Минералогические особенности железомарганцевых образований Японского моря // Новые данные по геологии западной части Тихого океана. Владивосток: ДВО АН СССР, 1989. С. 135-139.
- Пуцин И.К., Берсенов И.И., Берсенов Ю.И. и др.* О находке железо-марганцевых конкреций в северо-западной части Японского моря // Геология окраинных морей Тихого океана. Владивосток: ДВНЦ, 1975. С. 94-95.
- Свининников А.И., Съедин В.Т.* Физические свойства пород кайнозойских вулканогенных комплексов Японского моря // Тихоокеанская геология. 1984. № 3. С. 7-15.
- Скорнякова Н.С., Батурич Г.Н., Гурвич Е.Г. и др.* Железомарганцевые корки и конкреции Японского моря // ДАН СССР. 1987. Т. 293. № 2. С. 430-434.
- Съедин В.Т.* Вулканогенные породы // Геология дна Японского моря. Владивосток: ДВНЦ, 1987. С. 77-90.
- Съедин В.Т.* Особенности кайнозойского базальтового магматизма и особенности происхождения Японского моря // Тихоокеанская геология. 1989. № 2. С. 30-38.
- Съедин В.Т.* Классификация вулканических пород Японского моря // Материалы II Международной научной конференции «Современные проблемы регионального развития» (Биробиджан, 6-9 октября 2008 г.). Биробиджан-Кульдур: ИКАРП ДВО РАН, 2008. С. 86-87.
- Съедин В.Т., Емельянова Т.А.* Вулканические комплексы Японского и Охотского морей на основе радиоизотопного датирования (по данным драгирования) // Материалы III Всероссийского симпозиума по вулканологии и палеовулканологии «Вулканизм и геодинамика» (Россия, Республика Бурятия, Улан-Удэ, 5-8 сентября 2006 г.). Улан-Удэ: Изд-во Бурятского научного центра СО РАН, 2006. Т. 2. С. 343-347.
- Трухин Ю.П.* Геохимия современных геотермальных процессов и перспективные геотехнологии. М.: Наука, 2003. 376 с.
- Штеренберг Л.Е., Александрова В.А., Габлина И.Ф. и др.* Состав и строение марганцевых корок Японского моря // Тихоокеанская геология. 1986. № 1. С. 125-128.
- Iizasa K., Yuasa M., Yokoto S.* Mineralogy and geochemistry of volcanogenic sulfides from the Myojinsho submarine caldera, the Shichto-Iwojima Ridge, Izu-Ogasawara Arc, northwestern Pacific // Marine Geology. 1992. V. 108. P. 39-58.
- Watanabe K., Kajimura T.* The hydrothermal mineralization at Suiyo Seamount, in the central part of the Izu-Ogasawara Arc // Shigen chishitsu.-J. Soc. Resour. Geol. 1994. V. 44. № 3. P. 133-140.

**NONFERROUS, NOBLE AND RARE-EARTH METALS IN FERROMANGANESE CRUSTS AND BASALTS FROM THE BELYAEVSKY SEAMOUNT (SEA OF JAPAN)**

**N.V. Astakhova, O.N. Kolesnik, V.T. Syedin**

*V.I. Ilyichev Pacific Oceanological Institute FEB RAS, Vladivostok*

Numerous inclusions of fine grains of nonferrous (Cu, Zn, Sn, Ni, Pb, As), noble (Ag) and rare-earth (La, Ce, Nd, Pr) metals were discovered during study of polished sections of ferromanganese crust and basalts from the Belyaevsky Seamount (Sea of Japan). These metals form their own mineral phases: oxides, sulphides, sulphates, phosphides, intermetallic compounds or occur in native form. Since ore crust and basalts contain almost the same accessory metal complex it is possible to speak about common source for the latters. This source is formed probably by high-temperature postmagmatic gas-hydrothermal ore-bearing fluids.

*Keywords: ferromanganese; basalts; nonferrous, noble, rare-earth metals; Sea of Japan*