

УДК 551.465

ГЕОХИМИЯ ЖЕЛЕЗОМАРГАНЦЕВЫХ КОРОК БЕРИНГОВА МОРЯ

© 2023 г. Г. Н. Батури¹, А. Н. Новигатский¹, *¹Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, Москва, Россия

*e-mail: novigatsky@ocean.ru

Поступила в редакцию 31.05.2023 г.

После доработки 30.06.2023 г.

Принята к публикации 18.07.2023 г.

Обнаруженные в Беринговом море на массиве Вулканологов, в зоне разлома Альфа и на подводном хребте Ширшова железомарганцевые корки, устилающие поверхность скальных вулканических сооружений, являются, скорее всего, продуктом поствулканической активности. Приведенные результаты свидетельствуют, что исследованные железомарганцевые образования формировались под воздействием двух факторов: с одной стороны – в результате медленного осаждения металлов из обычной морской воды, с другой – под возможным воздействием обогащенных металлами гидротермальных растворов. В микроструктурном и минералогическом плане состав Fe–Mn корок Берингова моря оказался довольно однообразным. Рудная часть представлена преимущественно железистым вернадитом и, редко, гематитом в сочетании с аморфным кремнеземом, в меньшей степени, монтмориллонитом, кальцитом и арагонитом. Марганцевый минерал тодорокит, считающийся надежным признаком гидротермального происхождения рудных корок, в наших образцах не обнаружен. Пониженная цериевая аномалия (0.87) установлена только в одном образце, а в остальных образцах ее величина колеблется в пределах 1.08–1.89, что характерно для верхних горизонтов водной толщи океана. При этом европиевая аномалия близка к нейтральной, так в 7 образцах ее величина составляет 0.96–1.03 (в среднем 1.0) и лишь в трех образцах незначительно повышена (1.05–1.07), что может считаться очень слабым признаком проявления гидротермальной активности. Кроме того, наличие в железомарганцевой фазе микровключений золота может косвенно свидетельствовать о возможном воздействии на состав корок гидротермального фактора.

Ключевые слова: Берингово море, донные осадки, железомарганцевые конкреции, геохимия металлов и микроэлементов

DOI: 10.31857/S0030157423060023, **EDN:** UZWWQL

ВВЕДЕНИЕ

Аккумуляция железа и марганца в виде более или менее уплотненных стяжений – распространенное природное явление на дне многих водоемов, включая озера, моря и океаны [1, 5, 8, 11, 20, 31–32, 35, 39–40 и др.]. В океанах обширные участки подводных равнин усеяны железомарганцевыми конкрециями размером до 5–10 см в поперечнике, а вершины и склоны подводных гор покрыты железомарганцевыми корками различной толщины, от менее 1 до 20 см [8, 24–25, 36 и др.]. Крупные скопления этих образований, в той или иной мере обогащенных наряду с железом и марганцем некоторыми цветными и редкими металлами, являются перспективными рудными месторождениями, разработка которых неизбежна по мере истощения континентальных ресурсов [9].

Ресурсы Берингова моря, самые отдаленные от центральной России, наименее исследованы по сравнению с прочими российскими морями.

Железомарганцевые абиссальные конкреции на дне Берингова моря были впервые обнаружены в первых экспедициях НИС “Витязь” в середине прошлого века. Наиболее полное обобщение данных о собранных ранее осадках было опубликовано в монографии А.П. Лисицына [23], в которой описано комплексное исследование осадков и среды их образования в этом бассейне, что явилось первым обобщением такого типа в самой северной части Тихого океана. В дальнейшем часть этого материала была передана первому автору для исследования микроэлементов в составе глинистых осадков из центральной глубоководной части Берингова моря как наиболее обогащенной железом [7, 22].

Железомарганцевые корки и конкреции (ЖМК) на подводных горах Тихого океана, а также Охотского и Японского морей распространены широко [1, 3, 9–10, 18–19, 28, 33, 37–38, 41–42 и др.], но в Беринговом море они представительны найдены лишь в 2009 г. в ходе российско-германской экспедиции по проекту KALMAR

на германском научно-исследовательском судне "Sonne" (рейс So201–2) [27]. Основными участками работ в рейсе были: гайот Мейджи, Алеутский желоб, массив Вулканологов, подводный вулкан Пийпа, хр. Ширшова, Командорская котловина. В ходе работ выполнялось драгирование склонов подводных поднятий, что позволило получить значительную коллекцию скальных пород, донных осадков и железомарганцевых корок.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В данной работе проведено обобщенное исследование минерального, микроэлементного и микрохимического состава коллекции проб, полученных в рейсе So201–2 на НИС "Sonne" в Беринговом море [17]. При исследовании материала были выбраны представительные образцы железомарганцевых образований, включая уплотненные и слабо литифицированные фрагменты.

Железомарганцевые конкреции в сейсмически активном и рудоносном регионе Берингова моря представляют значительный интерес в геологическом плане. В связи с этим было выполнено комплексное исследование минералогии и геохимии 10 наиболее представительных образцов с 6 драгировочных станций: на Массиве Вулканологов (обр. 1–4), в зоне разлома Альфа (обр. 5–7) и на подводном хребте Ширшова (обр. 8–10). Образцы представлены рыхлыми и уплотненными бугорчатыми корками неравномерной толщины (до 2–3 см) на поверхности коренных и вулканогенно-осадочных пород. Наряду с железомарганцевыми корками со дна подняты фрагменты базальтов, покрытые железистой пленкой (обр. 5), и слабо ожелезненная пемза (обр. 2). В некоторых корках зацементированы мелкие и крупные обломки подстилающих скальных пород и осадочный материал. Места сбора и описание морфологии образцов приведены в табл. 1.

Минеральный состав исследовали методами электронной микроскопии во Всероссийском научно-исследовательском институте минерального сырья им. Н.М. Федоровского (ВИМС) [12, 26]; микроэлементный состав был проанализирован в Институте проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН (ИПТМ РАН) с применением высокочувствительной аналитической техники методом ИСП-МС [21]; содержание кремнезема, алюминия и фосфора определено микрохимическим методом в Институте океанологии им. П.П. Ширшова РАН (ИО РАН) [12].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Просмотр образцов в растровом электронном микроскопе показал, что для них характерна преимущественно колломорфная и глобулярная мик-

роструктуры. Размер глобул колеблется в широких пределах, от долей микрометра до десятков микрометров в поперечнике. Слоистая микроструктура наблюдается значительно реже. В некоторых образцах присутствуют разнообразные, но обычно немногочисленные органические остатки – относительно свежие или частично ожелезненные панцири диатомовых водорослей, спикулы губок, трубчатые оболочки червей.

С помощью микродифракционного метода, позволяющего определить параметры элементарной кристаллической ячейки минералов, в составе корок установлено неравномерное распределение участков, состоящих из железистого вернадита (рис. 1) и гематита (Fe–Mn минералов) и аморфного кремнезема.

Из нерудных компонентов среди основной гидроксидной массы встречены также включения частиц кварца, карбонатный материал и глинистые минералы, главным образом, монтмориллонит. В некоторых специально подготовленных суспензионных препаратах рудного материала установлены также единичные частицы самородного золота микронного и субмикронного размера.

При исследовании образцов под просвечивающим электронным микроскопом получить четкие микродифракционные картины минералов оказалось довольно сложно из-за слабой степени кристаллизации вещества. Вместе с этим, с помощью микродифракции удалось выявить наличие в общей минеральной массе микронных включений самородного золота. Просмотр материала под сканирующим микроскопом в сочетании с микрозондированием выявил неравномерное распределение участков, состоящих либо из аморфного кремнезема, либо из железистого вернадита с примесью гематита. При этом ни в одном из препаратов тодорокит не выявлен.

Детальный микрозондовый анализ профильного разреза, пересекающего несколько слоев одной из корок, выявил значительную изменчивость их основного химического состава при наличии локальной и частичной корреляции между некоторыми элементами. Так, кремнезем коррелирует с алюминием, что свидетельствует о слабом влиянии биогенного опала на валовый состав корок. Железо и марганец меняются в одних слоях однотипно, а в других распределяются противоположным образом. Титан тяготеет к железу. Калий и кальций распределяются более стабильно по сравнению с другими элементами, но в конце профиля примыкают к алюминию и кремнезему. Хлор не тяготеет ни к одному из проанализированных элементов и только в конце профиля, в его периферической части, присоединяется к алюминию, кремнезему и кальцию.

Основной компонентный состав пороодообразующих элементов железомарганцевых корок

Таблица 1. Координаты отбора проб и макро описание образцов

№	№ образцов	Координаты		Глубина драгирования, м	Описание и морфология образцов
		с.ш.	в.д.		
1	So201-2DR-53	55°18.69	167°31.07	3000–2430	Фрагменты Fe–Mn корок среди глыб подушечных лав
2	So201-2DR-60	55°22.80	169°23.15	2421–2221	Пемза, импрегнированная Fe–Mn оксидами
3	So201-2DR-61-a	55°34.11	167°16.76	3910–3425	Рыхлая тонкая корка на бугристой поверхности вулканической брекчии
4	So201-2DR-61-b	55°34.11	167°16.76	3910–3425	Неравномерный рыхлый Fe–Mn слой толщиной до 3 мм на плотном песчаном осадке
5	So201-2DR-63-1S	55°45.74	167°28.34	3978–3801	Fe–Mn пленка до 1 мм толщиной на поверхности базальта, импрегнированной оксидами на глубину до 2 мм
6	So201-2DR-63-3MA-top	55°45.74	167°28.34	3978–3801	Верхняя часть рыхлой Fe–Mn корки толщиной 2–5 мм на плотной глинистой породе, с включениями угловатых обломков базальта и пронизанной черными жилками оксидов
7	So201-3DR-63-3MA-bottom	55°45.74	167°28.34	3978–3801	Нижняя более плотная часть той же корки
8	So201-2DR-74	56°15.07	169°52.82	2517–2199	Рыхлая корка толщиной от 1 до 5–7 мм на плотной глинистой породе, импрегнированной Fe–Mn оксидами
9	So201-2DR-88A	57°34.09	170°05.89	1158–895	Плотная Fe–Mn корка толщиной 2–4 мм на базальте
10	So201-2DR-88B	57°34.09	170°05.89	1158–895	Верхняя более рыхлая часть той же корки

Берингова моря приводится в табл. 2. Сразу обращает на себя внимание содержание основного состава породообразующих элементов железомарганцевых корок Берингова моря: образцы №№ 6 и 7 с максимальным содержанием оксидов железа и марганца (31% Fe₂O₃ и 33.8% MnO); образцы №№ 6 и 10 с максимальным содержанием пентоксида фосфора (0.52% P₂O₅) и образец № 9 с содержанием элементной серы 0.50% S_{общ} (при обычном содержании менее 0.16% S_{общ}). Среди породообразующих элементов марганец отличается наиболее широким диапазоном концентраций — от 2% MnO в минерализованной пемзе (обр. № 9) до 33.8% в нижней части корки из драги (обр. № 7). В распределении железа проявляется противоположный тренд, при колебаниях содержания Fe₂O₃ от 4.1 до 31.0% в корках из драг (обр. №№ 7 и 6).

Те же 10 образцов железомарганцевых корок Берингова моря были проанализированы на 37 микроэлементов, содержание которых (г/т) представлено в табл. 3. В этих же образцах железомарганцевых образований определено содержание 15 редкоземельных элементов (табл. 4), где демонстрируется суммарное перспективное их содержание в земной коре ΣTR = 346 г/т, а также их суммарное содержание по отношению к урану ΣTR/U = 72.

Результаты анализа усредненных валовых проб корок (табл. 3) показали, что в целом диапазон колебания содержания железа, марганца, главных рудных элементов (Ni, Co, Cu, Zn, Pb, Mo, V) довольно значителен, что относится также и к содержанию микроэлементов. Для оксида марганца этот диапазон находится в пределах 5.6–33.8%,

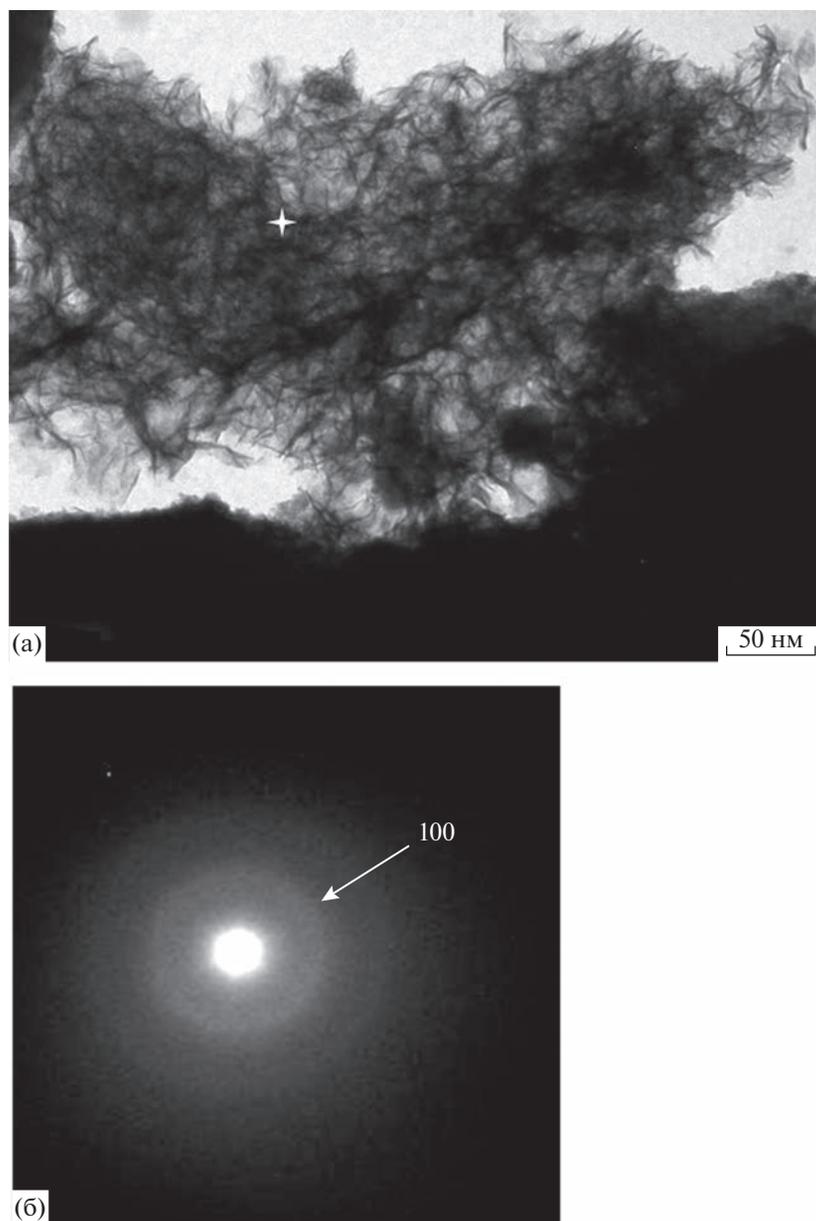


Рис. 1. Слабо кристаллизованный железистый вернадит (а) и его микродифракционная картина (б) [17].

оксида железа 4.1–31.0%. Распределение главных нерудных компонентов – кремнезема и глинозема – более равномерно, соответственно 25.5–39.9 и 4.7–7.6%. Содержание прочих породообразующих элементов, от титана до серы, колеблется в пределах двух раз. Но при этом следует иметь в виду, что некоторые микроэлементы исследованы недостаточно, особенно Ag, Au, Bi, Ga, Hg, Se, Ta, Te, Tl, W, металлы платиновой группы.

Сравнение содержаний микроэлементов ЖМК Арктических морей и ЖМК из Берингова моря (табл. 5) выявило увеличенное содержание многих микроэлементов: селена (Se) от 2.4 до 16.6 раз; висмута (Bi) от 8 до 33 раз; гафния (Hf) от 1.6 до

7.5 раз; теллура (Te) от 11.5 до 42.8 раз; тория (Th) от 3.3 до 7.2 раз; сурьмы (Sb) от 1.8 до 13.2 раз; ниобия (Nb) от 3.6 до 7.1 раз; вольфрама (W) от 9.5 до 32 раз; таллия (Tl) от 5.3 до 50 раз; итрия (Y) от 1.5 до 2.5 раз; циркония (Zr) от 4.2 до 9.6 раз; свинца (Pb) от 2.2 до 27 раз; цинка (Zn) от 1.1 до 3.7 раз; бария (Ba) от 2.07 до 4.15 раз; кобальта (Co) от 0.44 до 844 раз; меди (Cu) от 4.8 до 68 раз; никеля (Ni) от 7.25 до 54.6 раз.

Для рассмотрения химического состава корок мы разделяем элементы на 4 группы: породообразующие, включая марганец и железо (табл. 2); рудные (Ni, Co, Cu, Zn, Pb, Mo, V), другие микроэлементы (табл. 3), а также отдельно редкозе-

Таблица 2. Основной компонентный состав железомарганцевых корок Берингова моря (%), нумерация образцов согласно табл. 1

Компонент	Станции Берингова моря, %										среднее
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
Na ₂ O	2.6	2.9	2.6	2.6	3.3	2.4	2.1	2.4	7.2	2.9	2.87
MgO	1.7	1.9	2.1	2.0	1.8	1.6	3.1	3.4	1.3	1.8	1.90
Al ₂ O ₃	5.7	6.1	5.6	7.1	7.6	4.7	5.5	7.8	10.7	7.6	6.33
P ₂ O ₅	0.40	0.46	0.45	0.46	0.43	0.52	0.14	0.20	0.18	0.52	0.36
S _{общ}	0.09	0.14	0.16	0.13	0.15	0.11	0.090	0.078	0.50	0.11	0.126
K ₂ O	0.68	1.0	1.1	1.2	1.3	1.0	1.9	1.7	2.1	1.1	1.03
CaO	1.6	2.4	2.1	2.5	2.4	1.3	1.3	1.8	1.9	2.1	1.79
TiO ₂	0.52	0.67	0.73	0.74	0.53	0.90	0.26	0.42	0.28	0.88	0.56
MnO	10.6	15.2	14.0	12.3	8.0	6.5	33.8	22.6	2.0	5.6	11.96
Fe ₂ O ₃	16.6	19.0	18.7	18.8	17.4	31.0	4.1	5.6	4.9	24.1	16.27
Mn/Fe	0.71	0.94	0.88	0.77	0.54	0.24	9.65	4.22	0.48	0.27	1.87
<u>Mn + Fe/Ti</u>	49.5	64	56	53	58	50	196	90	30	40	68.65

S_{общ} – общее содержание серы; жирным шрифтом выделены максимальные значения.

мельные элементы (РЗЭ) (табл. 4). В целом диапазон колебания содержаний элементов находится в тех же пределах, которые установлены для железомарганцевых конкреций и корок Мирового океана (табл. 5) [2, 8, 9, 24, 42].

Соотношение максимальных и минимальных содержаний рудных элементов составляет: для свинца 18, для никеля и кобальта около 10, для ванадия 6, для меди, цинка и молибдена от 3 до 3.5. Для многих микроэлементов этот диапазон значительно шире, включая Tl (80), Sn, Te, Sb, Ag (от 20 до 40), Bi, Au, As, Nb, Hf, Th, V (10–20). В одном образце установлено повышенное содержание золота (0.55 г/т), в трех других образцах – на порядок ниже (0.037–0.049), в остальных – менее 0.01 г/т (табл. 3).

Особого внимания заслуживает распределение редкоземельных элементов (РЗЭ), суммарное содержание которых колеблется от 122.6 г/т в слабо ожелезненной пемзе до 1423.2 г/т в корке из обр. 8. Для оценки поведения РЗЭ в морской среде определяют величины цериевой и европиевой аномалий, которые рассчитываются как нормализованные по сланцам океана [34] содержания церия и европия к полусумме нормализованных содержаний соседних двух элементов (соответственно лантана–празеодима и самария–гадолиния) [6]. В исследованных образцах пониженная цериевая аномалия (0.87) установлена только в одном образце, а в остальных образцах ее величина колеблется в пределах 1.08–1.89, что характерно для верхних горизонтов водной толщи океана [6]. При этом европиевая аномалия близка к нейтральной: в 7 образцах ее величина составляет

0.96–1.03 (в среднем 1.0) и лишь в трех образцах незначительно повышена (1.05–1.07), что считается признаком проявления (в данном случае слабым) гидротермальной активности (табл. 4, 6).

Для оценки влияния седиментационных, диagenетических и гидротермальных процессов на состав океанских железомарганцевых образований предлагались разнообразные критерии, из которых наиболее широко используются два: отношение Mn/Fe и отношение (Mn + Fe)/Ti [29]. Так, для гидротермальных корок характерны резкие колебания Mn/Fe и высокие (более 40) величины титанового модуля, что было успешно использовано, в частности, для оценки гидротермального вклада в состав железомарганцевых корок Магеллановых гор в Тихом океане [24].

При ранжировании исследованных образцов по величине титанового модуля можно выстроить следующий ряд: 196 (обр. 9) – 90 (обр. 10) – 64 (обр. 3 и 4) – 54 (среднее для остальных корок). Во всех случаях этот модуль выше 40, что является значимым аргументом в пользу влияния гидротермального фактора на состав корок. Сопоставление этих величин с данными о содержании ряда исследованных элементов выявляет тренды их прямой или обратной корреляции с титановым модулем. Прямая корреляция установлена для Ba, Co, Mo, W, Li, Rb, Cs, Sb, Ga и обратная – для фосфора, свинца и серии микроэлементов – Se, Te, Hf, Ta, Th, As, Zr, Sc, Nb, РЗЭ.

В целом приведенные результаты свидетельствуют, что исследованные железомарганцевые образования формировались под воздействием двух факторов: с одной стороны – в результате мед-

Таблица 3. Содержание микроэлементов и рудных металлов в составе железомарганцевых корок Берингова моря (г/т), нумерация образцов согласно табл. 1

Элемент	Станции Берингова моря										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	среднее
Ag	<0.03	0.14	0.075	0.12	0.081	<ПО	<ПО	<ПО	1.7	<ПО	0.42
As	111	127	150	127	110	172	32.4	27.6	18.1	153	101.9
Au	<0.03	0.55	0.044	0.037	0.049	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	0.17
Ba	973	916	1136	977	819	1301	5858	1911	487	1045	1605
Be	1.8	2.2	2.3	2.0	2.2	2.9	0.91	0.92	1.6	3.1	2.01
Bi	2.3	2.9	2.7	3.2	2.4	6.4	0.33	0.54	0.47	3.7	2.51
Cd	3.1	4.3	3.2	2.5	2.1	0.96	3.1	1.9	0.60	0.89	2.17
Ce	2.94	304	403	366	283	776	61.6	91.9	58.2	549	162
Co	–	534	868	503	346	780	1304	837	135	394	633
Cr	31.6	56.2	34.8	35.7	36.1	31.4	38.7	57.6	21.6	35.9	38.6
Cs	0.80	0.95	1.5	1.5	1.7	1.2	2.3	2.3	0.58	1.7	1.52
Cu	350	698	594	433	277	290	279	282	36	157	344
Ga	77.8	39.4	44.7	28.3	24.1	20.6	74.7	54.1	14.2	21.2	35.7
Hf	5.7	7.9	9.6	8.5	6.7	11.2	1.1	1.5	2.8	11.6	6.7
Hg	0.048	0.18	0.048	0.039	0.045	0.022	0.033	0.037	0.076	0.059	0.059
Li	16.6	17.4	17.3	14.9	15.2	12.9	16.9	30.2	15.1	13.1	17.0
Mo	136	218	173	181	68.6	40.1	383	292	14.7	12.1	153
Nb	14.4	26.0	39.3	27.3	18.5	41.0	4.4	5.6	4.4	37.1	22.6
Ni	2666	3616	2644	1779	1113	1025	1805	1743	347	415	1609
Pb	438	311	258	296	245	683	37.6	54.7	44.4	394	276
Rb	16.0	17.3	25.6	27.8	28.0	20.0	41.5	41.4	14.0	26.8	26.9
Re	–	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<ПО	<ПО	<ПО	<0.01	<0.01
Sb	16.2	16.2	27.1	13.5	8.5	36.2	69.4	45.4	3.3	12.9	25.8
Sc	11.7	8.4	9.1	8.6	6.0	8.6	2.1	1.4	1.3	8.8	6.6
Se	2.0	11.5	12.2	12.8	12.2	14.2	6.2	8.3	4.6	12.7	9.6
Sn	1.1	2.0	2.9	3.9	1.3	2.4	0.56	0.65	22.6	2.1	2.6
Sr	598	688	702	691	590	696	613	330	223	803	700
Ta	0.27	0.43	0.47	0.48	0.39	0.70	0.23	0.31	0.33	0.52	0.34
Te	5.3	6.9	9.4	6.9	4.5	15.6	1.0	0.67	0.43	8.5	5.6
Th	19.2	27.0	28.1	31.9	27.5	42.4	4.0	6.3	3.5	39.2	21.2
Tl	–	71.3	60.1	35.7	19.3	5.7	1.6	0.91	0.89	4.0	22.1
U	4.4	8.5	5.9	5.3	4.2	4.9	7.8	4.0	2.2	3.9	4.7
V	275	322	332	321	283	337	472	303	78	345	292
W	19.7	35.7	35.1	27.9	14.6	11.9	60.1	42.6	5.5	8.6	23.2
Y	77.3	88.8	97.5	88.4	68.5	73.2	23.1	17.6	17.6	71.9	69.1
Zn	458	575	424	395	349	403	334	308	163	321	340
Zr	368	399	428	374	323	664	58.2	67.2	103	511	346

Примечание: <ПО – ниже предела обнаружения.

Таблица 4. Содержание редкоземельных элементов в железомарганцевых корках Берингова моря (г/т), нумерация образцов согласно табл. 1.

Элемент	Станции Берингова моря										среднее
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
La	96	121	158	123	98	228	32	21.0	17.1	203	109
Pr	23.1	30.8	37.4	30.3	25.4	52.0	7.1	5.3	4.8	49.8	25.1
Nd	100	30.8	164	128	110	213	30	22	20	189	106
Sm	22.9	32.0	35.2	29.8	25.0	43.5	6.4	4.9	4.6	37.8	23.6
Eu	5.8	7.5	8.7	7.0	5.9	9.8	1.4	1.1	1.0	8.3	5.7
Gd	24.2	33.0	36.8	31.1	25.4	38.0	6.4	4.7	4.6	34.6	24.1
Tb	3.6	5.1	5.8	4.7	3.9	5.6	1.0	0.81	0.74	4.9	3.6
Dy	19.5	27.7	30.7	27.3	21.1	26.4	5.7	4.3	4.2	24.3	19.2
Ho	3.9	5.5	5.9	5.2	4.1	4.7	1.2	0.91	0.90	4.4	3.7
Er	10.9	14.7	16.4	14.4	11.3	13.0	3.4	2.5	2.6	11.9	10.4
Tm	1.5	2.1	2.3	2.1	1.5	1.8	0.5	0.37	0.38	1.6	1.45
Yb	14.1	14.1	14.9	13.4	10.1	12.4	3.2	2.3	2.6	10.6	11.6
Lu	1.6	2.2	2.3	2.1	1.6	2.0	0.48	0.38	0.43	1.6	1.52
ΣTR											346
ΣTR/U											72
Pt	–	0.10	0.15	0.087	0.089	0.17	0.19	0.16	0.024	0.065	0.115
U	4.4	8.5	5.9	5.3	4.2	4.9	7.8	4.0	2.2	3.9	4.7
TR _{tot}		737	921	784	626	1423	161	162	122	1130	–
Ce*		1.08	1.14	1.16	1.24	1.55	0.87	1.91	1.40	1.19	–
Eu*		1.0	1.05	1.0	1.03	1.07	0.96	1.01	0.96	1.01	–

Ce* – цериевая аномалия; Eu* – европиевая аномалия.

ленного осаждения металлов из обычной морской воды, а с другой стороны – под возможным воздействием обогащенных металлами гидротермальных растворов [4, 30]. Показателями влияния последнего фактора на состав некоторых наших образцов являются: высокие величины марганцевого и титанового модулей, обилие в породе аморфного кремнезема, доминирование весьма слабо кристаллизованного железистого вернадита в рудной фракции вещества, присутствие свежей ожелезненной пемзы, относительно повышенное содержание бария, щелочных металлов, молибдена и сурьмы. Кроме того, образец пемзы, содержащий всего 2% марганца, резко обогащен серой, серебром и оловом. Содержание в нем ртути составляет 0.076 г/т, но при этом он отличается максимальным по сравнению с другими образцами отношением Hg/Mn. Наличие в железомарганцевой фазе микровключений золота также может свидетельствовать о воздействии на состав корок гидротермального фактора.

Привлекает внимание также то обстоятельство, что тонкая железистая пленка на базальте обогащена мышьяком, селеном и некоторыми металлами (Co, Pb, Sr, Zr, Ta, Bi), источником ко-

торых, судя по низкому титановому модулю, является морская вода, но весьма низкое отношение Mn/Fe может свидетельствовать и о гидротермальном источнике железа.

Судя по этим результатам, традиционные критерии для разграничения гидротермальных и гидротермальных железомарганцевых образований в океане не являются незыблемыми, поскольку состав гидротермальных растворов меняется во времени и пространстве как в процессе их формирования ниже поверхности дна, так и после их смешения с морской водой (табл. 7). В частности, отсутствие четко выраженной положительной европиевой аномалии в явно гидротермальных (по комплексу других показателей) рудных образованиях может быть связано с многократно повторявшимися эпизодами функционирования гидротермальной системы, что привело к деплетированному по Eu²⁺ составу РЗЭ. Но при этом, нейтральная по своей величине цериевая аномалия совпадает с таковой, во-первых, в некоторых магматических породах (щелочных базальтах и островных толеитах) [6], а во-вторых, в высокотемпературных металлоносных гидротермах Восточно-Тихоокеанского поднятия [32].

Таблица 5. Содержание микроэлементов в ЖМК (г/т) морей Арктики и Мирового океана

Элемент	Океан, [8]	Моря Арктики						Берингово, [17]
		Белое, [11]	Баренцево, [11]	Карское, [13, 16]	Лаптевых, [11]	Восточно-Сибирское, [13]	Чукотское, [13]	
Hg	0.02	–	0.31	–	0.15	0.076	0.034	0.045
Se	0.6	–	<1.5	0.6	4.1	2.7	3.4	10
Ag	0.9	0.23	0.065	0.1	0.048	<0.03	0.054	0.13
Cs	1	0.9	1.2	2.0	2.3	1.8	2.45	1.8
Sn	2	0.65	0.79	2.0	0.66	0.43	0.60	1.6
Be	2.5	0.60	3.3	0.90	1.1	0.73	1.25	1.5
U	5	2.7	3.1	5.5	12	9.3	9.2	5.7
Bi	7	0.18	0.085	0.2	0.135	0.24	0.35	2.8
Hf	8	3.5	3.6	2.0	1.1	0.8	0.95	6.0
Cd	10	1.0	0.44	1.3	2.4	11.2	1.3	2.4
Ga	10	8	5.7	45	15.3	42	28	41
Sc	10	7.2	23.6	8.0	5.4	4.2	5.3	5.0
Ta	10	0.6	0.23	0.50	0.20	0.20	0.24	0.46
Te	10	<0.4	<0.2	0.3	0.14	0.52	0.46	6.0
Rb	17	28	20	42	33	31	39	30
Th	30	6.8	3.4	4.2	3.4	3.2	4.1	23
Cr	35	60	34	45	14	26	38	41
Sb	40	5.1	2.5	12.5	14.3	18.4	15.8	33
Nb	50	6.0	3.2	5.0	3.1	3.1	4.0	22
Li	80	49	18	72	34	95	16	18
W	100	4.1	1.0	9.5	8.5	5.5	5.0	32
As	140	220	265	450	750	527	800	100
Tl	150	4.3	0.62	1.8	0.77	7.5	0.46	23
Y	150	24	40	38	30	38	41	60
Mo	400	112	43	173	190	417	90	160
V	500	225	290	330	173	400	305	340
Zr	560	70	58	84	42	37	44	355
Sr	830	570	190	500	1070	970	1335	613
Pb	900	14	10	23	119	48	73	270
Zn	1200	110	100	115	190	320	170	370
Ba	2300	650	560	530	1020	900	1060	2200
Co	2700	0.9	6.1	12.3	340	314	250	760
Cu	4500	11	5	70	24	37	23	340
Ni	6600	84	30	125	127	226	95	1640

Таблица 6. Распределение редкоземельных элементов в Fe–Mn образцах конкреций, корок и сланцев, (г/т)

Элемент	Корки с поднятия Менделеева, [15]				ЖМК морей		Гидротермальные корки, [2]	Сланцы, [34]
	обр. № 9В	обр. № 9Н	обр. № 12	обр. № 7	Берингово, [17]	Карское, [16]		
La	223	226	210	135	228	44.4	133	32
Ce	1526	1671	1226	976	776	65.9	239	73
Pr	61.3	64.6	55.7	35.6	52	9.2	20	7.9
Nd	257	264	221	141	213	40.6	103	33
Sm	6.2	67.5	54.4	35.6	43.5	10.0	21.6	5.7
Eu	15.7	16.2	12.5	8.1	9.8	2.3	5.7	1.24
Gd	76.4	77.5	62.3	40.8	38	10.4	21.8	5.2
Tb	12.2	12.2	10.2	6.8	5.6	1.4	9.7	0.85
Dy	68.1	68.1	58.1	38.3	26.4	8.8	17.9	5.2
Ho	13.1	13.0	11.3	7.5	4.7	1.6	3.6	1.04
Er	37.3	36.5	32.5	21.6	13	4.8	12	3.4
Tm	5.3	5.2	4.7	3.2	1.8	0.63	1.8	0.5
Yb	34.3	33.6	29.6	19.7	12.4	3.6	12.7	3.1
Lu	5.2	5.2	4.3	2.9	2.0	0.48	1.6	0.48
ΣTR	2400	2560	1980	1475	1423	205	593	172
Ce*	2.85	3.0	2.47	3.08	1.55	0.70	0.97	1.00
Eu*	0.96	0.98	0.98	0.93	1.06	0.99	1.15	1.00

Ce* – цериевая аномалия; Eu* – европиевая аномалия.

Марганцевый минерал тодорокит, считающийся надежным признаком гидротермального происхождения рудных корок, в наших образцах не обнаружен. В некоторых гидротермальных океанских корках он также отсутствует, но при этом он найден нами ранее в морских и озерных конкрециях [8, 11, 14], что не позволяет считать его необходимым показателем гидротермального генезиса железомарганцевых образований.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обнаруженные в Беринговом море железомарганцевые корки, устилающие поверхность скальных вулканических сооружений, являются, скорее всего, продуктом поствулканической активности. Приведенные результаты свидетельствуют, что исследованные железомарганцевые образования формировались под воздействием двух факторов: с одной стороны – в результате медленного осаждения металлов из обычной морской воды, с другой – под возможным воздействием обогащенных металлами гидротермальных растворов.

В микроструктурном и минералогическом плане состав Fe–Mn корок Берингова моря оказался довольно однообразным. Рудная часть представлена преимущественно железистым вернадитом и редко гематитом в сочетании с аморфным крем-

неземом, в меньшей степени монтмориллонитом, кальцитом и арагонитом. Марганцевый минерал тодорокит, считающийся надежным признаком гидротермального происхождения рудных корок, в наших образцах не обнаружен.

При ранжировании исследованных образцов по величине титанового модуля (Mn + Fe)/Ti можно выстроить следующий ряд: 196 (обр. 9) – 90 (обр. 10) – 64 (обр. 3 и 4) – 54 (среднее для остальных корок). Во всех случаях этот модуль выше 40, что является существенным аргументом в пользу влияния гидротермального фактора на состав корок.

В исследованных образцах пониженная цериевая аномалия (0.87) установлена только в одном образце, а в остальных образцах ее величина колеблется в пределах 1.08–1.89, что характерно для верхних горизонтов водной толщи океана. При этом европиевая аномалия близка к нейтральной, так в 7 образцах ее величина составляет 0.96–1.03 (в среднем 1.0) и лишь в трех образцах незначительно повышена (1.05–1.07), что считается признаком проявления, в данном случае очень слабого, гидротермальной активности. Кроме того, наличие в железомарганцевой фазе микровключений золота может косвенно свидетельствовать о возможном воздействии на состав корок гидротермального фактора.

Таблица 7. Содержание микроэлементов (г/т) в железомарганцевых и гидротермальных корках, конкрециях морей Арктики и Мирового океана

Элемент	Корки с поднятия Менделеева, [15]				Конкреции океана и морей Арктики			Гидротермальные корки, [2]
	обр. № 9В	обр. № 9Н	обр. № 12	обр. № 7	океан, [8]	моря Арктики, [15]	Берингово море, [17]	
Hg	—	0.008	<0.003	<0.003	0.02	0.12	0.045	0.22
Se	14.6	13.5	11.4	8.4	0.6	2.7	10	—
Ag	0.49	0.32	0.35	0.25	0.9	0.088	0.13	0.8
Cs	1.3	1.7	1.4	2.0	1.0	1.73	1.8	4.8
Sn	5.6	4.1	3.1	3.0	2	0.64	1.6	6.9
Be	7.4	8.1	3.3	3.0	2.5	1.13	1.5	2.4
U	11.9	12.6	12.2	7.9	5	6.9	5.7	5.6
Bi	8.0	4.6	14.4	8.8	7	0.2	2.8	10
Hf	11.3	12.9	6.0	5.9	8	2.0	6.0	8.6
Cd	4.6	5.5	6.9	5.4	10	2.9	2.4	6.9
Ga	6.3	7.1	7.8	7.2	10	25.3	41	11.2
Sc	53.8	60.6	18.6	17.1	10	9.0	5.0	11.5
Ta	1.2	0.75	1.1	0.90	10	0.33	0.46	—
Te	36.4	18.1	30.5	21.7	10	0.25	6.0	—
Rb	22.0	28.3	21.5	38.2	17	32	30	24
Th	96.7	73.4	141	94.7	30	4.2	23	11
Cr	25.7	25.3	23.6	26.0	35	37	41	100
Sb	119	48.7	26.4	21.7	40	12.7	33	17
Nb	64.3	36.8	38.6	28.6	50	4.1	22	54
Li	32.7	65.1	41.9	38.9	80	45	18	800
W	59.5	84.9	48.5	27.4	100	63	32	100
As	761	724	421	302	140	500	100	100
Tl	96.8	122	231	110	150	2.6	23	29
Y	279	278	240	161	150	35	60	120
Mo	269	366	280	143	400	167	160	400
V	1252	1074	761	482	500	293	340	400
Zr	385	397	187	157	560	59	355	400
Sr	736	745	974	496	830	772	613	800
Pb	491	345	802	488	900	48	270	500
Zn	510	444	365	270	1200	170	370	500
Ba	534	544	448	368	2300	786	2200	1200
Co	2659	1803	8911	4977	2700	153	760	700
Cu	680	613	539	337	4500	25	340	800
Ni	2677	2166	3880	2228	6600	80	1640	2000

Приведенные данные показывают, что ареал распространения железомарганцевых корок охватывает, наряду с другими дальневосточными и арктическими морями России, также и Берингово море, где характер этих образований свидетельствует о разнообразии состава, порождаемом тектонической и вулканогенной активностью региона.

Благодарности. Авторы благодарят Н.В. Цуканова за непосредственный отбор материала и Б.В. Баранова за общее руководство работ геологического отряда в рейсе So201–2 RV “Sonne”.

Источник финансирования. Обработка материала выполнена при финансовой поддержке РФФ № 19-17-00234-П, интерпретация полученных данных осуществлялась в рамках государственного задания ИО РАН на 2021–2023 гг. по теме № FMWE-2021-0016.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Андреев С.И.* Минерально-сырьевой потенциал дальневосточных морей и перспективы его освоения // Геология и полезные ископаемые Мирового океана. 2014. № 4(38). С. 5–23.
2. *Аникеева Л.И., Андреев С.И., Казакова В.Е. и др.* Кобальтобогатые руды Мирового океана. СПб.: ФГУП ВНИИОкеангеология, 2002. 168 с.
3. *Аникеева Л.И., Казакова В.Е., Гавриленко Г.М., Рашидов В.А.* Железомарганцевые корковые образования Западно-Тихоокеанской переходной зоны // Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле. 2008. № 11. С. 10–31.
4. *Астахов А.С., Иванов М.В., Ли Б.Я.* Гидрохимические и атмосферические ореолы рассеяния ртути над гидротермальными источниками подводного вулкана Пийпа (Берингово море) // Океанология. 2011. Т. 51. № 5. С. 879–888.
5. *Базилевская Е.С.* Исследование железо-марганцевых руд океана. М.: Наука, 2007. 189 с.
6. *Балашов Ю.А.* Геохимия редкоземельных элементов. М.: Наука, 1976. 268 с.
7. *Баранов Б.В., Басов И.А., Гладких П.А. и др.* Коренные породы хребта Ширшова (Берингово море) // Океанология. 1984. Т. 24. № 6. С. 936–941.
8. *Батури Г.Н.* Геохимия железомарганцевых конкреций океана. М.: Наука, 1986. 344 с.
9. *Батури Г.Н.* Руды океана. М.: Наука, 1993. 304 с.
10. *Батури Г.Н.* Геохимия гидротермальных железомарганцевых корок Японского моря // Докл. РАН. 2012. Т. 445. № 2. С. 179–182.
11. *Батури Г.Н.* Распределение элементов в железомарганцевых конкрециях морей и озер // Литология и полезные ископаемые. 2019. № 5. С. 404–417.
12. *Батури Г.Н., Дубинчук В.Т.* Микроструктуры железомарганцевых конкреций океана. М.: Наука, 1989. 200 с.
13. *Батури Г.Н., Дубинчук В.Т.* О составе железомарганцевых конкреций Чукотского и Восточно-Сибирского морей // Докл. РАН. 2011. Т. 440. № 1. С. 93–99.
14. *Батури Г.Н., Дубинчук В.Т., Авилова Е.В.* О минеральном составе железомарганцевых конкреций озера Байкал // Докл. РАН. 2009. Т. 426. № 2. С. 207–211.
15. *Батури Г.Н., Дубинчук В.Т., Иванов Г.И., Сираев А.И.* Особый тип железомарганцевой минерализации на дне арктического бассейна // Докл. РАН. 2014. Т. 458. № 4. С. 436–441.
16. *Батури Г.Н., Дубинчук В.Т., Новигатский А.Н.* Фазовое распределение элементов в железомарганцевых конкрециях Карского моря // Докл. РАН. 2016. Т. 471. № 3. С. 334–339.
17. *Батури Г.Н., Дубинчук В.Т., Савельев Д.П. и др.* Железомарганцевые корки на дне Берингова моря // Докл. РАН. 2010. Т. 435. № 2. С. 225–229.
18. *Батури Г.Н., Дубинчук В.Т., Рашидов В.А.* Железомарганцевые корки Охотского моря // Океанология. 2012. Т. 52. № 1. С. 95–103.
19. *Горшков А.И., Березовская В.В., Батури Г.Н., Сицов А.В.* Природа железомарганцевых корок с подводных гор Японского моря // Океанология. 1992. Т. 32. № 3. С. 542–549.
20. *Дубинин А.В.* Геохимия редкоземельных элементов в океане. М.: Наука. 2006. 360 с.
21. *Карандашев В.К., Хвостиков В.А., Носенко С.В., Бурмий Ж.П.* Использование высокообогащенных стабильных изотопов в массовом анализе образцов горных пород, грунтов, почв и донных отложений методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2016. Т. 82. № 7. С. 6–15.
22. *Левитан М.А., Кузьмина Т.Г., Лукша В.Л. и др.* Позднеплейстоценовая история осадконакопления на подводном хребте Ширшова (Берингово море) // Геохимия. 2013. № 3. С. 195–195.
23. *Лисицын А.П.* Процессы современного осадкообразования в Беринговом море. М.: Наука, 1966. 574 с.
24. *Мельников М.Е.* Месторождения кобальтоносных марганцевых корок. Геленджик: Южморгеология, 2005. 230 с.
25. *Михайлик П.Е.* Состав, строение и условия формирования железомарганцевых корок Японского и Охотского морей. Автореф. дисс. ... к.г.-м.н. Владивосток: ДВГИ ДВО РАН, 2009. 22 с.
26. *Ожогина Е.Г., Дубинчук В.Т., Кузьмин В.И., Рогожин А.А.* Особенности методики изучения минерального состава железомарганцевых конкреций океана // Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле. 2004. № 3. С. 86–90.
27. *Савельев Д.П., Портнягин М.В., Цуканов Н.В., Кувикас О.В.* Рейсы научно-исследовательского судна “Sonne” в мае–октябре 2009 года // Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле. 2009. № 2. С. 176–178.
28. *Скорнякова Н.С., Батури Г.Н., Гурвич Е.Г. и др.* Железомарганцевые корки и конкреции Японского моря // Докл. АН СССР. 1987. Т. 293. № 2. С. 430–434.
29. *Страхов Н.М.* Об эксгальциях на срединно-океанических хребтах как источнике рудных элементов

- в океанических осадках // Литология и полезные ископаемые. 1974. № 3. С. 20–37.
30. *Торохов П.В.* Сульфидная минерализация гидротермальных образований подводного вулкана Пийпа (Берингово море) // ДАН СССР. 1992. Т. 326. № 6. С. 1060–1063.
 31. *Baturin G.N., Gordeev V.V., Lisitzin A.P.* Geochemical anomalies in South Caspian sediments // Doklady Earth Sciences. 2016. V. 468. P. 463–468.
 32. *Douville E., Bienvendu P., Charlou J.L. et al.* Yttrium and rare earth elements in fluids from various deep-sea hydrothermal systems // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1999. V. 63(5). P. 627–643.
 33. *Fitzgerald C.E., Gillis K.M.* Hydrothermal manganese oxide deposits from Baby Bare seamount in the North-east Pacific Ocean // Marine Geology. 2006. V. 225. № 1–4. P. 145–156.
 34. *Gromet L.P., Dymek R.F., Haskin L.A., Korotev R.L.* The “North American Shale Composite”, its compilation, major and trace element characteristics // Geochim. Cosmochim. Acta. 1984. V. 48. P. 2469–2482.
 35. *Gordeev V.V., Lisitzin A.P.* Geochemical interaction between the freshwater and marine hydrospheres // Russian Geology and Geophysics. 2014. V. 55. № 5–6. P. 562–581.
 36. *Hein J.R., Koschinsky A., Halbach P. et al.* Iron and manganese oxide mineralization in the Pacific // Geological Society, London, Special Publications. 1997. V. 119. № 1. P. 123–138.
 37. *Hein J.R., Schulz M.S., Dunham R.E. et al.* Diffuse flow hydrothermal manganese mineralization along the active Mariana and southern Izu Bonin arc system, western Pacific // Journal of Geophysical Research: Solid Earth. 2008. V. 113. B08S14.
 38. *Lisitzin A.P., Lukashin V.N., Gordeev V.V. et al.* Hydrological and geochemical anomalies associated with hydrothermal activity in SW Pacific marginal and back-arc basins // Marine geology. 1997. V. 142(1–4). P. 7–45.
 39. *Menendez A., James R., Shulga N. et al.* Linkages between the genesis and resource potential of ferromanganese deposits in the Atlantic, Pacific, and Arctic oceans // Minerals. 2018. V. 8(5). 197.
 40. *Nicholson K., Hein J.R., Buhn B., Dasgupta S.* Manganese mineralization: Geochemistry and mineralogy of terrestrial and marine deposits. Geological Society, London. Special Publications. 1997. V. 119. 357 p.
 41. *Nishi K., Usui A., Nakasato Y., Yasuda, H.* Formation age of the dual structure and environmental change recorded in hydrogenetic ferromanganese crusts from Northwest and Central Pacific seamounts // Ore Geology Reviews. 2017. V. 87. P. 62–70.
 42. *Usui A., Someya M.* Distribution and composition of marine hydrogenetic and hydrothermal manganese deposits in the northwest Pacific // Geological Society, London. Special Publications. 1997. V. 119. № 1. P. 177–198.

Geochemistry of Iron-Manganese Crusts of the Bering Sea

G. N. Baturin^a, A. N. Novigatsky^{a, #}

^a*Shirshov Institute of Oceanology, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

[#]*e-mail: novigatsky@ocean.ru*

The ferromanganese crusts found in the Bering Sea on the Volcanology Massif, the Alpha Fault Zone, and the Shirshov Submarine Ridge that cover the surface of rocky volcanic structures are most likely the product of post-volcanic activity. The present results indicate that the studied ferromanganese formations were formed under the influence of two factors: on the one hand—as a result of slow precipitation of metals from ordinary seawater, on the other hand—under the possible influence of metal-enriched hydrothermal solutions. In microstructural and mineralogical terms, the composition of Fe–Mn crusts of the Bering Sea turned out to be rather monotonous. The ore part is represented mainly by ferruginous vernadite and rarely hematite in combination with amorphous silica, to a lesser extent montmorillonite, calcite, and aragonite. The manganese mineral todorokite, considered a reliable sign of hydrothermal origin of ore crusts, was not detected in our samples. In the studied samples the reduced cerium anomaly (0.87) was established only in one sample, and in other samples its value varies within 1.08–1.89, which is typical for the upper horizons of the ocean water column. At the same time, the europium anomaly is close to neutral, so in 7 samples its value is 0.96–1.03 (average 1.0) and only in three samples it is slightly increased (1.05–1.07), which can be considered a very weak sign of hydrothermal activity. In addition, the presence of gold microinclusions in the ferromanganese phase can indirectly indicate the possible influence of hydrothermal factor on the crust composition.

Keywords: Bering Sea, bottom sediments, ferromanganese nodules, geochemistry of metals and trace elements