# ВЕЩЕСТВЕННЫЙ СОСТАВ И УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ ЖЕЛЕЗОМАРГАНЦЕВЫХ КОРОК ХРЕБТА ЗОННЕ (Курильская котловина, Охотское море)

Иванова Ю. М., Михайлик П. Е., Михайлик Е. В., Зарубина Н. В., Блохин М. Г.

## Аннотация

В работе проведено комплексное изучение железомарганцевых корок, поднятых на подводном вулкане хребта Зонне, который был открыт в 178-м рейсе НИС «Sonne» (2004 г.) по программе КОМЕХ на северном склоне Курильской котловины. На основании исследования текстурноструктурных характеристик, а также минерального и элементного состава корок было сделано предположение об их возможной гидрогенной природе. Впервые методом фазового анализа определены концентрации макро-, микро- и редкоземельных элементов, а также иттрия (REY) в четырех минеральных фазах железомарганцевых корок Охотского моря. Фракционирование REY в аутигенных марганцевой и железистой фазах подтверждает гидрогенный источник вещества и указывает на отсутствие влияния гидротермальной компоненты.

## Ключевые слова:

Селективное выщелачивание, железомарганцевые корки, хребет Зонне, подводный вулкан, Охотское море

# ВЕЩЕСТВЕННЫЙ СОСТАВ И УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ ЖЕЛЕЗОМАРГАНЦЕВЫХ КОРОК ХРЕБТА ЗОННЕ (Курильская котловина, Охотское море)

## Ю. М. Иванова<sup>1</sup>, П.Е. Михайлик<sup>1,2</sup>, Е.В. Михайлик<sup>1</sup>, Н.В. Зарубина<sup>1</sup>, М.Г. Блохин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, 690022, Владивосток, просп. 100-летия Владивостока, 159, Россия

<sup>2</sup>Дальневосточный федеральный университет, 690950, Владивосток, ул. Суханова, 8, Россия

#### введение

Железомарганцевые образования (ЖМО) широко распространены на дне Мирового океана, образуя гигантские месторождения конкреций и корок [Андреев, 1994; Андреев и др., 2007; Аникеева и др., 2002; Батурин, 1993].

В настоящее время данных о вещественном составе и генезисе железомарганцевых образований (ЖМО), распространенных в окраинных морях значительно меньше, чем для открытой части океана. Поэтому исследования этого сегмента представляются весьма актуальными и будут востребованы при построении общей теории океанского железомарганцевого рудогенеза, в том числе выявлении особенностей металлогенической зональности дна С-3 Пацифики.

Первые исследования ЖМО дальневосточных окраинных морей России показали, что подавляющее большинство их представлено гидротермальными разностями, а гидрогенных и диагенетических гораздо меньше [Штеренберг и др., 1986]. Однако, данные по изучению ЖМО Охотского и Японского морей показывают, что наряду с гидротермальными железомарганцевыми корками часто встречаются гидрогенные и диагенетические ЖМО [Михайлик и др., 2016].

Формирование ЖМО в условиях приконтинентального литогенеза выделяется повышенной концентрацией аллотигенной компоненты, которая при валовом изучении затрудняет суждение об условиях формирования рудного вещества. Информация о генезисе морских рудных образований заключена в их аутигенных минеральных фазах. Как известно, ЖМО состоят из четырех минеральных фаз, представленных взаимопрорастающими оксидами марганца (MnO<sub>2</sub>) и гидроксидами железа (FeOOH), а также карбонатной и остаточной алюмосиликатной. Изучение минеральных фаз проводится с применением метода последовательного селективного выщелачивания. Данная методика хорошо зарекомендовала себя при изучении гидротермальных железомарганцевых корок подводного вулкана в Японском море. Результатом исследований стала детализация генезиса минеральных фаз, послужившая основанием отнести рудные корки к гидротермально-осадочному генотипу [Михайлик и др., 2017]. Следующим шагом наших комплексных исследований стал объект в Охотском море.

В Охотском море ЖМО известны со второй половины прошлого столетия. Они были подняты в 21, 27 рейсах НИС «Пегас» в 1980 и 1984 гг., в 11, 15, 17 и 40 рейсах НИС «Вулканолог» с 1981 по 1991 гг., а также в 28-м рейсе НИС «Академик Лаврентьев» в 1998 г. и др. Большая часть образцов ЖМО была драгирована со склонов подводных вулканов Курильской островной дуги, меньшая – с подводных гор и поднятий центральной части моря (банка Кашеварова, трог Кашеварова, возвышенность Академии наук, возвышенность Института океанологии и др.) [Аникеева и др., 2008; Астахова, 2007; Астахова, Саттарова, 2005; Батурин и др., 2012; Гавриленко, 1997; Гавриленко, Храмов, 1986; Михайлик и др., 2009; Успенская и др., 1989; Glasby et al., 2006].

Наиболее полно ЖМО изучены с подводных вулканов Курильской островной дуги. В этой области дна широко распространены железомарганцевые корки, в меньшем количестве - вулканогенно-обломочные породы, сцементированные рудным веществом и редко

встречающиеся бубликообразные конкреции [Успенская и др., 1989]. Результаты исследования морфологии, минерального и химического состава ЖМО показали их преимущественно гидротермальное, а для конкреций диагенетическое происхождение [Аникеева и др., 2008; Гавриленко, 1997; Успенская и др., 1989;].

В меньшем объеме исследованы ЖМО в центральной части Охотского моря, где драгированы тонкие железомарганцевые корки со склонов подводных вулканов на банке Кашеварова, возвышенности Академии наук и в виде пленок на баритовых холмах впадины Дерюгина, а также тонких корок на удалении от этих холмов [Астахова, 2007; 2009]. Анализ имевшихся данных позволил Н.В. Астаховой принять гидротермальную природу их формирования. В троге Кашеварова, на подводной горе тектонического происхождения были подняты мощные железомарганцевые корки [SO178-KOMEX.., 2004], детальный анализ которых показал гидрогенную природу [Михайлик и др., 2009].

В 2004 г. в рамках российско-германского проекта «КОМЕХ» на НИС «Sonne» (178<sup>й</sup> рейс) проведены совместные работы в Охотском море [SO178-KOMEX.., 2004]. В результате которых в пределах Курильской котловины (рис. 1) была выявлена ранее неизвестная цепь вулканических построек, названная «хребет Зонне». На одном из вулканов были подняты железомарганцевые корки. Данная работа представляет результаты исследования вещественного состава, как валовых проб, так и минеральных фаз железомарганцевых корок хребта Зонне с целью выявления их генезиса.

## ФАКТИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Материалом для исследования послужили образцы железомарганцевых корок, толщиной до 4 см, драгированные на станции SO178-5-4 (интервал драгирования 47°54.02 - 47°54.32 с.ш. 147°49.11 - 147°49.29 в.д.; интервал глубин 2346 – 2201 м.), выполненной на северном склоне Курильской котловины (рис.1, Полигон I). Для исследований были отобраны две пробы: SO178-5-4/1 - нижняя и SO178-5-4/2 – верхняя части Fe-Mn корки.

Вулкан № 1 (рис. 2) расположен на глубине ~ 2500 м и возвышается над поверхностью дна примерно на 250 м. Форма постройки овальная, размером ~ 4,5 х 2,5 км в основании и вытянутая с севера на юг. Небольшой конический холм на юго-западе, скорее всего, является сателлитом. Центральная часть вулкана подобна плато. Остроконечный конус с крутым южным склоном расположен в северной части структуры. Таким образом, вулканическая структура может быть представлена старым вулканическим конусом, который разрушился в результате взрывной вулканической активности или тектонических процессов [SO178-KOMEX., 2004].

Минеральный состав изучен методом порошковой дифрактометрии на рентгеновском дифрактометре MiniFlex II (Rigaku Corporation, Япония). Рентгенофазовый анализ был проведен с использованием Cu-Kα излучения. Напряжение на рентгеновской трубке – 30кВ, ток трубки – 15мА. Непрерывная скорость сканирования составляла 1° 2 (Мин. Диапазон сканирования по углу 2 от 2.5 до 60°. На приборе также установлен Ni селективно поглощающий фильтр для подавления линий К<sub>β</sub>. Оценка качественного фазового состава была проведена с использованием базы данных ICDD 2010.

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

Методом ИСП-АЭС измерения выполнены на спектрометре iCAP6500 Duo (Thermo Scientific, USA). Для градуировки прибора использовали многоэлементный сертифицированный раствор ICP Multi Element Standart IV (Merck, Германия), ИСП-МС - на квадрупольном массспекторметре Agilent 7700x (Agilent Technologies, Япония). Оценка и контроль качества результатов анализа проб осуществлялись по стандартным образцам состава железомарганцевой конкреции: ООПЕ 601 (ГСО5373-90) и ООПЕ 602 (ГСО 5374-90). Для разложения исследуемых образцов ЖМО на определение валовых содержаний элементов применяли способ открытого кислотного разложения смесью высокочистых концентрированных кислот HF : HNO3 : HClO4.

Изучение распределения химических элементов по минеральным фазам выполнялось по данным, полученным с использованием схемы селективного выщелачивания, подробно изложенной в [Михайлик и др., 2017].

После выполнения фазового анализа проводилось сопоставление результатов, полученных в валовой пробе и суммы четырех фаз ЖМО. Расхождения не превышали 10%, что свидетельствует о правильности применяемых аналитических подходов [Зарубина и др., 2014].

Корректность данной методики была подтверждена рентгеноструктурным анализом пробы после каждой обработки вещества реактивом. На рис. З приведены дифрактограммы исходных образцов SO178-5-4/1 и SO178-5-4/2. На примере последнего, после обработки первым реактивом (1N ацетатный буфер, pH=5) разрушение основных минералов не происходит (рис. 4а). Деструкция марганцевых минералов наблюдается после второй обработки пробы 0,5M гидроксиламином солянокислым (pH=2) (рис. 4б), и прослеживается наличие аморфной фазы, представленной гидроксидами железа. После обработки пробы 0,2M оксалатным буфером (pH=3,5), которым извлекается аутигенное железо и связанные с ним элементы, аморфная фаза исчезает (рис. 4в), остаются только аллотигенные алюмосиликаты.

Все аналитические исследования в данной работе были выполнены в Центре коллективного пользования Дальневосточного геологического института ДВО РАН.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ

Железомарганцевые корки хребта Зонне представлены светло-коричневыми образцами. Субстрат корок – светло-серые вулканокластические породы с рыжевато-коричневым налетом и вкраплениками темноцветных минералов. Для исследования был выбран один образец без субстрата с волнистой бугорчатой поверхностью (рис. 5а). Нижняя часть корок более темная (рис. 5б), что свидетельствует о меньшем количестве аллотигенной примеси.

Текстура железомарганцевых корок тонкослоистая, участками линзовидная, обусловленная примесью глинистого вещества. Структура глобулярная, а ультраструктура тонкосетчатая, волокнистая. В некоторых пробах наблюдается органогенная структура, обусловленная наличием створок диатомей. Отмечены обломки нерудных минералов разной Такое внутреннее степени окатанности. строение характерно для гидрогенных железомарганцевых корок подводных гор и поднятий Мирового океана [Аникеева и др., 2002].

Результаты минераграфических исследований показывают, что образцы железомарганцевых корок хребта Зонне сложены вернадитом (рис. За, б). Причем образец, отобранный с поверхности, отличается от «подошвенного» бо́льшим количеством терригенного материала, представленного кварцем и плагиоклазом, что отчетливо видно на дифрактограммах.

Содержание породообразующих элементов (Mn, Fe и др.), основных рудных (Co, Ni, Zn, Cu), редкоземельных элементов с иттрием (REY) и других микроэлементов в валовых пробах, а также отношения Mn/Fe, (Mn+Fe)/Ti, Y/Ho, и, кроме того, величины иттриевой, цериевой и европиейвой аномалий в железомарганцевых корках хребта Зонне даны в таблице 1. Здесь же приведены данные по составу гидротермальных корок Японского моря и ЖМО подводных поднятий Мирового океана.

Количество Mn изменяется от 17.9 до 29.6%, Fe – от 13.6 до 16.1%, в среднем составляет 23.75 и 14.85% соответственно. Такие границы концентрации Mn и Fe характерны и для средних значений в гидрогенных железомарганцевых корках Тихого океана [Аникеева и др.,

2002]. Изученные железомарганцевые образования хребта Зонне характеризуются относительно невысокими концентрациями Si (от 4.05 до 11.1). Величина марганцевого модуля изменяется от 1.11 до 2.18, что характерно для гидрогенных образований, а значение титанового модуля (68.6 и 110) указывают на влияние гидротермальной составляющей и не дают нам однозначного ответа о природе корок.

Количество Со в железомарганцевых корках хребта Зонне (1801 и 684 г/т) ниже, чем в гидрогенных корках Тихого океана – 2800-12000 г/т [Батурин, 1993]), а никеля выше (Ni – 3273 и 9120 г/т) при концентрации Ni – 2200-6300 г/т для океана [Батурин, 1993]. Следует отметить, что повышенные концентрации никеля в корках Охотского моря отмечалось и ранее [Астахова, 2007]. Однако, количество Ni значительно уступает содержанию его в богатых никелем конкреционных рудах зоны Кларион-Клиппертон (13900 – 19300 г/т), и в бедных - Центрально-Тихоокеанских (7600 – 12000 г/т) [Аникеева и др., 2002]. Концентрация меди (416 и 616 г/т) ниже, чем её величины в железомарганцевых корках подводных гор и понятий, а также конкреционных полей, но выше, чем средние значения для гидротермальных образований (табл. 1).

Сумма REY для проб SO178-5-4/1 и SO178-5-4/2 составляет 1587 и 1621 г/т, соответственно (табл. 1). Величины цериевой, европиевой аномалий - положительные со значениями характерными для гидрогенного железомарганцевого рудогенеза [Дубинин, 2006].

Результаты изучения Fe-Mn корок методом фазового анализа представлены в таблицах 2, 3 и 4.

І-я фаза (легко выщелачиваемые катионы и карбонаты) содержит около 2/3 общего Са (69.89% и 61.89% для проб SO178-5-4/1 и SO178-5-4/2, соответственно). Количество Mn, Fe, Si и Al от их общего содержания в пробе составляют тысячные и сотые процента (табл. 2).

ІІ-я фаза (элементы, ассоциирующиеся с марганцевыми минералами - оксиды Mn) содержит большую часть Mn (99.3% и 98.29% для SO178-5-4/1 и SO178-5-4/2, соответственно), а также 26.3% (SO178-5-4/1), 22.51% (SO178-5-4/2) от общего Са переходит во вторую вытяжку (табл. 2). Fe, Si и Al находятся в подчиненном количестве, сопоставимом со значениями для первой фазы. Высокое содержание Са в марганцевой фазе связано с вхождением этого элемента в кристаллическую решетку минералов, слагающих железомарганцевые корки Охотского моря [Чухров и др., 1989].

III-я фаза (элементы, ассоциирующиеся с оксигидроксидами Fe) характеризуется высвобождением Fe – 73.45% (SO178-5-4/1), 76.27% (SO178-5-4/2).

IV-я фаза (элементы, входящие в состав остаточного алюмосиликатного каркаса) содержит основное количество Si и Al: SO178-5-4/1 – 93 и 54.78%; SO178-5-4/2 – 96.6 и 81.45% (табл. 2). Концентрация остальных элементов не велика, хотя К и Са показывают довольно высокие значения, что может быть связано с особенностью аллотигенной примеси.

Количественные значения и процентное содержание REY по минеральным фазам представлены в таблице 4, а также на рисунке 6.

Концентрация REY в фазе I не превышает 2.62-3.13% (процент суммы REY от их вала), с минимальными значениями для церия – 0.05-0.06% и максимальными для иттрия – 4.61-5.67%. Причем наибольшие концентрации наблюдаются для средних REY с максимальным значением у гадолиния – 3.91-4.57 (табл. 4).

В фазе II содержится наибольшее количество REY с максимальным накоплением La до 72.11% (SO178-5-4/1) и 78.63% (SO178-5-4/2). Однако в образце SO178-5-4/1 часть элементов имеют максимальные концентрации в других вытяжках, а SO178-5-4/2, характеризуется полным преобладанием всего спектра REY в этой фазе. Такое распределение свидетельствует

о различных гидрохимических параметрах морской воды в период формирования нижнего и верхнего слоев корки [Ханчук и др., 2015]. Сумма REY для фазы II составляет 43.92 и 58.35% для образцов SO178-5-4/1 и SO178-5-4/2, сответственно.

Фаза III характеризуется умеренным накоплением лантаноидов и иттрия с максимальными значениями для тяжелых элементов. Сумма REY от их валового содержания составляет 28.20 и 26.78%, для образцов SO178-5-4/1 и SO178-5-4/2, сответственно.

Остаточная алюмосиликатная фаза IV концентрирует довольно большое количество REY, сумма которых достигает 25.27 и 11.74%, для образцов SO178-5-4/1 и SO178-5-4/2. Причем концентрации средних заметно больше, чем легких и тяжелых. Высокая концентрация REY в алюмосиликатной фазе в большей степени зависит от удалённости отобранного образца от континента. Так ЖМО, располагающиеся в центральных областях Тихого [Bau, Koschinsky, 2009] и Индийского [Prakash et al., 2012] океанов, имеют наименьшее количество REY в остаточной фазе, а по мере приближения к континенту их количество растет, что отмечено при изучении корок гайота Детройт (Императорский хребет) [Ханчук, 2015].

Таким образом, полученные результаты по морфологии и вещественному составу железомарганцевых корок хребта Зонне указывают их гидрогенную природу.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Текстурно-структурные характеристики и вещественный состав железомарганцевых корок хребта Зонне имеют большое сходство с гидрогенными железомарганцевыми корками с подводных гор центральной части Охотского моря [Михайлик и др., 2009] и гайотов Магеллановых и Маркус-Уэйк [Мельников, 2005], но резко отличаются от гидротермальных разностей Курильской островной дуги [Аникеева и др., 2008].

Вернадитовый состав исследованных корок соответствует минералогии рудных корок Магеллановых, а также Маркус-Уэйк подводных гор и гайотов, которые в настоящее время являются наиболее изученными в Тихом океане [Андреев, Аникеева, 1993; Аникеева и др., 2002; Мельников, 2005], а также седиментационных конкреций котловин Тихого и Индийского океанов [Железомарганцевые.., 1989; Железомарганцевые.., 1986] и , кроме того, гидрогенных корок трога Кашеварова [Михайлик и др., 2009]. В то время как, диагенетические конкреции пелагических областей океана состоят из 10Å манганита (асболан-бузерит преобладает), с примесью вернадита, а гидротермальные железомарганцевые отложения сложены 7Å (бёрнесситом) и 10Å (тодорокитом) манганитами, а также пиролюзитом [Михайлик и др., 2014а; Glasby et al., 2006; Mikhailik et al., 2004; Mikhailk, 2007; Usui et al., 1986]. Таким образом, минеральный состав железомарганцевых корок хребта Зонне соответствует гидрогенным ЖМО Мирового океана.

Ha диаграмме Э. Бонатти (Fe/Mn/(Ni+Cu+Co)x10) [Bonatti et al., 1972] железомарганцевые корки хребта Зонне занимают область вблизи границы гидротермальных отложений (рис. 7). В поле, явно гидротермальных образований из различных областей [Glasby et al., 2006; Hein et al., 1996; Mikhailik et al., 2004; Usui et al., 1997] попадают заведомо гидрогенные Fe-Mn отложения Балтийского, Охотского, Лаптевых и Черного морей, а также пресноводных озер [Астахова, Саттарова, 2005; Калягин и др., 2001; Страхов и др., 1968]. Таким образом, содержание основных металлов в железомарганцевых корках окраинных морей не дают однозначного ответа на их происхождение, и положение их значений на диаграмме Э. Бонатти не столь убедительны, как для открытой части океана [Кронен, 1982], и более того, эта диаграмма скорее всего характеризует скорости роста рудных образцов [Базилевская, 2009].

К числу основных рудных элементов корок условно относятся также Pb, Zn, V и Mo [Батурин, 1993]. В изученных нами корках значение их для образцов SO178-5-4/1 и SO178-5-4/2 составляют (в г/т): Pb – 9.53 и 18.1; Zn – 831 и 566; V – 528 и 527; Mo – 579 и 462 (табл. 1). Средние концентрации этих элементов в гидрогенных корках Тихого океана равны (в г/т): Pb – 700; Zn – 900; V – 400; Mo – 400 [Андреев, 1994]. Количество Mo в корках Охотского моря близко среднему его содержанию в абиссальных конкрециях (400 г/т) и коркам гайотов (500 г/т) [Аникеева и др., 2002].

В группу нерудных макроэлементов входят Al, щелочные –Li, Na, K, Rb, Cs и щелочноземельные металлы – Ca, Sr, Ba, Ra, а также фосфор [Батурин, 1993]. Количество Ca составляет в изученных корках 2.24% и 1.83%. В железомарганцевых корках Мирового океана содержание Ca немного выше – 3.79%. По содержанию Na, Al, Mg, K и фосфора корки хребта Зонне близки к нефосфотизированным коркам подводных гор и поднятий Мирового океана (табл. 1). Содержания Sr (0.13 и 0.12%) и Ba (0.133 и 0.128%) примерно равны их содержаниям в гидрогенных образованиях Тихого океана (Sr – 0.13%; Ba – 0.14%). В гидротермальных железомарганцевых корках концентрации этих элементов значительно выше [Hein et al. 1987; 1996; Mikhailik et al., 2004]. По среднему содержанию фосфора железомарганцевые корки хребта Зонне наиболее близки конкрециям абиссальных равнин – 0.39 и 0.24% соответственно. В фосфотизированных слоях кобальтбогатых корок гайотов его значительно больше (1.23%), а в гидротермальных корках среднее содержание равно 1.06% [Аникеева и др., 2002].

Концентрации рассеянных элементов (Li, Be, Sc, Rb, Cs, Se, Cr, As, Ge, Br, I, Cd, Sb, Tl, In, Hg, Bi, Th, U) в изученных образованиях (табл. 1) близки содержаниям в гидрогенных корках из различных регионов Мирового океана [Андреев, 1994; Аникеева и др., 2002; Батурин, 1993]. Концентрации Li весьма низки, что типично для гидрогенных корок, в то время как в гидротермальных разностях количество его резко возрастает и достигает 1500 г/т [Батурин, 1993, Страхов и др., 1968].

Наиболее интересной по химическим свойствам является группа REY, которая чутко реагирует на физико-химические изменения окружающей среды и используются при установлении генезиса геологических тел. Чтобы понять изменение состава REY в природных процессах, необходимо исключить влияние их разной распространенности. Это достигается нормированием изучаемых составов REY к составу REY в хондритах или в сланце [Дубинин, 2006]. Содержание REY, а также величины цериевой и европиевой аномалий и отношение Y/Ho приведены в табл. 1. Более наглядно эти величины представлены на рис. 8, где показано сравнительное распределение REY образцов корок хребта Зонне С образцами железомарганцевых корок различного генезиса.

На этих графиках ярко выражены два пика: положительный пик - цериевой и отрицательный - иттриевой аномалий. Одной из основных характеристик гидрогенного происхождения железомарганцевых корок является положительная цериевая аномалия. Она подтверждается отношением (Ce/Pr)<sub>PAAS</sub> (индекс «PAAS» - нормировака по постархейскому австралийскому сланцу), значение которой, как правило, больше единицы. В анализируемых корках это отношение (Ce/Pr)<sub>PAAS</sub> равно 1.54 и 2.00 (табл. 1). Наличие положительной цериевой аномалии объясняется окислением Се в морской воде оксогидроксидами [Bau et al., 1996; Mils et al., 2001]. Отрицательная цериевая аномалия характерна для гидротермальных ЖМО срединноокеанических хребтов, островодужных систем и «горячих» точек, а также для быстрорастущих в субокислительных условиях диагенетических конкреций [Usui et al., 1997].

Исследуемые образцы характеризуются слабовыраженной положительной европиевой аномалией, 1.08 и 1.06 (табл. 1); она рассчитывается по формуле (Eu/Eu\*)<sub>PAAS</sub> = Eu/Eu<sub>PAAS</sub> /

(1/2·Sm/Sm<sub>PAAS</sub>+1/2·Gd/ Gd<sub>PAAS</sub>) [Дубинин, 2006]. Отношение (Eu/Eu\*)<sub>PAAS</sub> больше единицы характерно для гидрогенных железомарганцевых корок в различных регионах Тихого океана и варьирует в пределах от 1.11 до 1.29 [Bau et al., 1996]. Отрицательная же европиевая аномалия, наблюдается в низкотемпературных гидротермальных ЖМО [Mills et al., 2001, Usui et al., 1997].

Во всех нефосфотизированных (P < 0.7%) [Koscinsky et al., 1997] железомарганцевых корках Тихого океана наблюдается отрицательная иттриевая аномалия, рассчитываемая отношением Y/Ho. Если отношение Y/Ho больше 28, то считается, что аномалия положительная, меньше – отрицательная [Bau , Dulski, 1995]. Величина этого отношения в Тихоокеанском регионе меньше 28 и в среднем равна 17 для корок гайотов северной и - 22 для южной частей Тихого океана [Bau et al., 1996]. В изученных нами железомарганцевых корках Охотского моря содержание фосфора составляет 0.37 и 0.42% и отношение Y/Ho соответственно 16.8 и 16.3. Гидротермальные марганцевые корки показывают положительную иттриевую аномалию, значение которой больше 28 (Y/Ho > 28) [Usui et al., 1997].

Таким образом, по валовому распределению REY корки хребта Зонне могут быть отнесены к гидрогенным, что отражено на рис. 8.

Однако, данные по распределению REY в гидротермальных железомарганцевых корках Японского моря показали, что основная доля их принадлежит гидрогенной и терригенной составляющей, а эндогенная (преобладающая по объему) – обезличивается в общей рудной массе [Михайлик и др., 2014а; 2017]. По сути, валовый состав REY (железистая и алюмосиликатная фазы) в этих образцах не отражает гидротермальную поставку, а лишь суммирует результат влияния гидрогенного и экзогенного процессов. Эндогенную часть фиксируют REY марганцевой фазы, концентрации которых ничтожно малы, а содержания некоторых элементов находятся ниже предела обнаружения и не влияют на суммарное количество. С целью проследить влияние гидротермальной составляющей на формирование состава железомарганцевых корок нами был проведен анализ распределения REY в минеральных фазах железомарганцевых корок хребта Зонне.

Редкие земли в ЖМО собственных минеральных фаз не имеют, а сорбируются взаимопрорастающими оксигидроксидами Fe и Mn [Дубинин, 2006]. Алюмосиликатная фаза в некоторых регионах может накапливать значимую долю этих элементов [Ханчук и др., 2015]. Легкоподвижные формы REY (фаза I) в ЖМО различного генезиса концентрируются в подчиненном количестве [Bau, Koschinsky, 2009; Jiang et al., 2011; Prakash et al., 2012].

Распределение сланец-нормализованных (PAAS по [McLennan, 1989]) REY фазы I железомарганцевых корок хребта Зонне (рис.9), близко их распределению в гидрогенных и гидротермальных корках различных частей Мирового океана. Такое сходство графиков распределения REY в железомарганцевых корках разного генезиса объясняется единым механизмом фракционирования легкоподвижных форм REY карбонатной составляющей ЖМОиз различных районов Мирового океана. Отрицательная цериевая аномалия указывает на оксидные обстановки, так как наличие положительной цериевой аномалии при извлечении легкоподвижных форм REY указывает на восстановительную среду седиментогенеза [Михайлик и др., 2016].

Резкое отличие наблюдается в накоплении REY в марганцевой фазе в корках хребта Зонне и гидротермальных ЖМО Японского и Андаманского морей (рис. 10в) [Михайлик, 2014б, Prakash et al., 2012]. Это связано с различным источником вещества, формирующего марганцевую часть, и указывает на отсутствие влияния гидротермальной компоненты, участвующей в формировании валового состава корок. Много общего в этой фазе отмечается в составе REY в изученных нами образованиях с гидрогенными корками задуговых бассейнов (рис. 10а) и глубоководных конкреций (рис. 10г) [Prakash et al., 2012]. Отличие наблюдается в распределении REY с корками гайотов центральной Пацифики (рис. 10б) [Ханчук и др., 2015]. Из рисунка видно, что кривая, отражающая фракционирование элементов в корках островов Лайн, немного иная, но в целом тренд распределения близок.

Сходство в распределении REY отмечается при сравнении их трендов в железистой фазе с ЖМО, сформировавшимися гидрогенным путем в различных геодинамических обстановках (рис. 11а, б, г). Из этого следует, что вне зависимости от геологических условий залегания распределение REY в железистой фазе гидрогенных и диагенетических разностей происходит по одному сценарию. Распределение REY в III фазе для гидротермальных корок задуговых бассейнов имеет иной характер (рис. 11в). Скорее всего, распределение REY в этой фазе для гидротермального генотипа отражает состав REY плюма с нейтральной плавучестью, являющегося основным источником гидротермальных железомарганцевых корок. Здесь на оксигидроксидах железа происходит формирование гидрогенного состава REY. Преобладание в них тяжелых REY над легкими, скорее всего, отвечает длительности экспозиции гидротермы, в результате чего состав REY железистой фазы приближается к составу REY фоновой взвеси гидротермального поля или взвеси плюма с нейтральной плавучестью [Дубинин, 2006].

Распределение REY в остаточной алюмосиликатной фазе всех исследуемых райнов носит разный характер (рис. 12) за исключением корок гайота Детройт. Это указывает на различный состав пород питающей провинции. Фракционирование REY в корке хребта Зонне вместе с гидрогенными корками центральной части Охотского моря [Mikhailik et al., 2014] и северной части Тихого океана [Ханчук и др., 2015] отражают единый источник питающей провинции, распространяющийся на огромные площади северной Пацифики. Алюмосиликатная часть ЖМО Индийского океана и центральной Пацифики имеет иной рисунок, указывающий на другой петрофонд, формирующий эрратическую поставку в эти районы Мирового океана.

Таким образом, наличие железомарганцевых корок на склонах подводного вулкана №1 хребта Зонне предполагало их гидротермальную природу. Однако, морфология, строение, минеральный и валовый химический составы указывают на их гидрогенное происхождение. Детальное изучение распределения основных рудных и редкоземельных элементов в минеральных фазах подтверждает гидрогенную природу железомарганцевых корок хребта Зонне. Проведенные исследования в очередной раз доказывают, что морской железомарганцевый рудогенез – явление очень сложное. И суждение об условиях формирования ЖМО по одному или двум признакам не является убедительным. Окончательный вывод можно сделать только после детального глубоко изучения вещественного состава с применением новейших методов, что и подтвердило данное исследование.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящее время железомарганцевые руды в пределах акватории Тихого океана достаточно хорошо изучены. Сведения о ЖМО в окраинных морях единичны, поэтому исследования в этой области представляются весьма актуальными. Современные аналитические методы с применением фазового анализа позволяют получить принципиально новые данные, детализирующие генезис морских железомарганцевых руд [Михайлик и др., 2014а, Ханчук и др., 2015]. Становится очевидным необходимость внедрения новых методов исследования, которые с высокой долей вероятности позволяют установить источники элементов, что

благоприятно скажется при построении общей теории океанского железомарганцевого рудогенеза и выявлении особенностей металлогенической зональности дна Тихого океана и его периферии.

Анализ фактического материала и литературных данных показал, что образцы железомарганцевых корок подводных вулканов хребта Зонне, залегают на привершинных участках склонов и могут фиксировать поствулканическую гидротермальную деятельность.

Изучение текстурно-структурных признаков железомарганцевых корок хребта Зонне указывает на сходство с рудными корками океанских гайотов, имеющих гидрогенную природу.

Преимущественно вернадитовый минеральный состав железомарганцевых корок хребта Зонне свидетельствует в пользу их гидрогенного генезиса, так как вернадит является основной минеральной фазой гидрогенных океанских ЖМО.

Концентрации макро- и микроэлементов в железомарганцевых корках хребта Зонне характеризуются близкими значениями величин Mn, Fe и главных микроэлементов с гидрогенными корками подводных гор и поднятий Тихого океана. Интерпретация валового и фазового распределения составов REY убедительно свидетельствует о гидрогенной природе железомарганцевых корок хребта Зонне.

Обнаружение на хребте Зоне гидрогенных железомарганцевых корок толщиной свыше 4 см указывает на масштабность оруденения в Охотском море. Новые данные по распределению металлов в минеральных фазах железомарганцевых корок могут быть использованы при отработке промышленной технологии извлечения металлов.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РФФИ №18-05-00436А

## БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность А.Н. Деркачеву и П.Я. Тищенко, сотрудникам Тихоокеанского океанологического института ДВО РАН, за предоставленный каменный материал.

#### Подписи к рисункам

**Рис.1.** Расположение полигона I на северном склоне Курильской котловины, Охотского моря

× - области распространения железомарганцевых образований [Астахова, Саттарова, 2005, Астахова, 2007]

**Рис.2.** Батиметрическая карта вулкана № 1 в (DG – станции драгирования, OFOS – трек теле-фотопрофилирования). Интервал между изолиниями 20 м

**Рис. 3.** Дифрактограмма образца, исходный состав: а –SO178-5-4/1,б –SO178-5-4/2. Вернадит, Ќ - 1.42, 2.45, 2.46; кварц, Ќ -1.37, 1.54, 1.81, 2.27, 3.33, 4.24; плагиаклаз, Ќ -3.19, 3.24

**Рис. 4.** Дифрактограмма образца SO178-5-4/2: а – после экстракции ацетатным буфером; б – после экстракции 0,2 М раствором гидроксиламин гидрохлорида; в – послеэкстракции оксалатным буфером. Вернадит, Ќ -1.42, 2.46; кварц, Ќ - 1.37, 1.54, 1.67, 1.82, 1.98, 2.13, 2.24, 2.28, 2.43, 2.47, 2.56, 3.34, 3.35, 4,26; плагиаклаз, Ќ - 1.78, 2.85, 2.94, 2.95, 3.20, 3.64, 3.77, 4.02, 4.03, 4.04

**Рис. 5.** Образцы железомарганцевых корок хребта Зонне с участками отбора проб: а – вид сверху;б – вид сбоку

**Рис.6.** Процентное содержание REY в минеральных фазах железомарганцевых корок хребта Зонне: 1 — фаза I (легковыщелачиваемые катионы и карбонаты); 2 — фаза II (оксиды Mn); 3 — фаза III (оксигидроксидыFe); 4 — фаза IV (остаточная алюмосиликатная); а – образец SO178-5-4/1, б –образец SO178-5-4/2

**Рис.7.** Положение разных генетических типов железомарганцевых образований на треугольной диаграмме (Fe/Mn/(Cu+Ni+Co)\*10) Бонатти [Bonatti et al., 1972]:1 – Fe-Mn корки Охотского моря хребет Зонне (наши данные); 2 – Fe-Mn корки Охотского моря [Михайлик и др., 2009]; 3- Fe-Mnоразования моря Лаптевых [Калягин и др., 2001]; 4 - Fe-Mn руды Балтийского моря [Страхов и др., 1968]: 5 - Fe-Mn гидротермальные корки Японского моря [Михайлик, 2014а]; 6 – Fe-Mn руды оз. Пунсон-Ярви [Страхов и др., 1968]; 7 - Fe-Mn конкреции рудного поля Кларион-Клиппертон [Аникеева и др., 2002]; 8 - кобальтбогатыеFe-Mnкорки подводных гор и поднятий [Аникеева и др., 2002]; 9 - гидротермальные Fe-Mn корки «горячих» точек [Hein et al., 1996]; 10 - Fe-Mn образования срединно-океанических хребтов [Usui et al., 1997]; 11 - Fe-Mn корки вулканов островных дуг [Glasby et al., 2006]; 12 - Fe-Mn конкреции Черного моря [Страхов и др., 1968]; 13 - Fe-Mn образования центральной части Охотского моря [Астахова, Саттарова, 2005]

**Рис.8**. Сланец-нормальзованное распределение REY (валовое содержание) в железомарганцевых корках хребта Зонне в сравнении с образцами ЖМО различного

генезиса: 1 – образец SO178-5-4/1; 2 - образец SO178-5-4/2; 3 – гидрогенные Fe-Mn корки Андаманского моря [Prakash et al., 2012]; 4 – гидрогенные Fe-Mn корки гайота Детройт [Ханчук и др., 2015]; 5 – гидротермальные Fe-Mn корки Японского моря [Михайлик, 2014б]; 6 - гидротермальные Fe-Mn корки Андаманского морей, [Prakash et al., 2012]; 7 – Fe-Mn конкреции Срединноиндийской котловины [Prakash et al., 2012]; 8 – гидрогенные Fe-Mn корки островов Лайн [Bau, Koschinsky, 2009] (для рисунков 9-12);

а – ЖМО задуговых бассейнов; б – ЖМО открытых частей Тихого океана; в – ЖМО окраинных морей; г – ЖМО центральной части Индийского и Тихого океанов

**Рис.9.** Сланец-нормализованное распределение REY (1-я минеральная фаза) образцов корок хребта Зонне с образцами различного генезиса (условные обозначения см. рис. 8)

**Рис.10.** Сланец-нормализованное распределение REY (2-я минеральная фаза) образцов корок хребта Зонне с образцами различного генезиса (условные обозначения см. рис. 8)

**Рис.11.** Сланец-нормализованное распределение REY (3-я минеральная фаза) образцов корок хребта Зонне с образцами различного генезиса (условные обозначения см. рис. 8)

**Рис.12.** Сланец-нормализованное распределение REY (4-я минеральная фаза) образцов корок хребта Зонне с образцами различного генезиса (условные обозначения см. рис. 8)

		Spanner	Гидротер	мальные	Мировой океан,						
	инфр о	оразцов Зонно	корки Я	понского	корки подводных гор						
Элемент	xpeora	зонне	мс	ря	и под	нятий					
	SO178-5-	SO178-5-	т	п	TIT	IV					
	4/1	4/2	1			1 V					
Макроэлементы, %											
Si	4.05	11.9	1.76	2.99	4.11	3.08					
Ti	0.63	0.31	0.03	0.02	0.97	0.54					
Al	0.99	2.11	0.62	0.77	1.12	0.48					
Fe	13.6	16.1	2.84	2.10	15.1	0.60					
Mn	29.6	17.9	50.0	48.7	19.0	44.5					
Mg	1.52	0.98	1.40	0.99	1.16	1.88					
Ca	2.24	1.83	1.26	0.91	3.79	1.77					
Na	2.68	2.15	1.88	1.50	1.43	2.31					
K	0.68	0.94	1.03	0.85	0.90	0.83					
Р	0.37	0.42	0.05	0.05	1.22	0.17					
Mn/Fe	2.18	1.11	45.2	143	1.26	74.1					
(Mn+Fe)/Ti	68.6	110	3173	4466	35.1	83.4					
		Микро	элементы, г	r/T							
Li	<ПО	2.44	343	309	100	1500					
Be	2.33	3.39	0.33	0.35	4.73	0.4					
Sc	7.21	11.1	1.51	1.32	12.5	67					
V	528	527	609	171	700	202					
Cr	25.8	14.6	8.98	16.4	100	41					
Со	1801	684	361	367	5400	38					
Ni	9120	3272	871	289	4100	344					
Cu	616	416	120	60.1	1100	128					
Zn	831	566	230	189	600	306					
Ga	8.84	6.94	-	-	16.3	-					
As	209	214	51.4	41.1	200	52					
Rb	9.53	18.1	14.4	12.2	24.6	80					
Sr	1305	1205	1900	1415	1300	595					
Zr	364	437	15.8	11.5	-	-					
Nb	58.8	22.7	1.17	1.12	-	-					
Mo	579	462	251	250	400	582					
Cd	8.60	7.19	3.25	2.12	3.87	7.8					
Cs	0.49	0.86	0.59	0.60	2.97	3					
Ba	1334	1285	13375	4411	1400	2419					
Hf	7.19	6.70	0.28	0.27	-	-					
Ta	1.05	1.04	0.07	0.17	-	-					
W	87.7	59.0	95.2	36.8	-	-					
Tl	211	84.2	4.20	3.33	99.1	_					
Pb	445	618	13.5	6.42	1300	52					
Th	44.4	43.3	0.78	0.72	20.03	0.44					
U	9.64	9.22	11.2	10.1	11.1	1.98					
			REY, г/т								
Y	137	150	13.68	14.14	178	58					
La	187	205	11.1	9.21	295	30.1					
Ce	817	747	27.1	16.7	898	16.0					
Pr	45.3	53.8	2.36	1.75	62	7.28					

**Табл. 1.** Химический состав железомарганцевых корок хребта Зонне в сравнении с железомарганцевыми корками Мирового океана

Nd	187	225	10.2	7.27	240	29.0
Sm	45.6	54.5	2.10	1.40	52	6.88
Eu	10.7	12.3	0.55	0.36	13	1.72
Gd	47.6	54.8	2.42	1.71	66	7.69
Tb	7.33	8.53	0.39	0.29	9	1.25
Dy	41.6	45.5	2.40	1.94	59	7.55
Но	8.17	9.25	0.49	0.44	13	1.55
Er	22.3	24.6	1.45	1.45	37	4.32
Tm	3.31	3.54	0.20	0.22	5	0.66
Yb	23.2	23.2	1.41	1.54	37	4.29
Lu	3.37	3.32	0.20	0.25	6	0.70
∑REY	1587	1621	76.00	58.6	1770	213
Y/Ho	16.8	16.3	28.8	33.0	13.7	37.0
(Ce/Pr) <sub>PAAS</sub>	2.00	1.54	1.27	1.06	1.61	0.24
(Eu/Eu*)paas	1.08	1.06	1.13	1.08	1.02	1.10

Табл. 1. Окончание

 Eu/Eu/Eu\*)<sub>PAAS</sub>
 I.08
 I.06
 I.13
 I.08
 I.02
 I.10

 Примечание. І – возвышенность Беляевского,усредненные данные по (Михайлик, 2014а); II – возвышенность Медведева, усредненные данные по (Михайлик, 2014а); III – гидрогенные корки, данные по (Батурин, 1993, Аникеева и др., 2002, Мельников, 2005), IV – гидротермальные корки, данные по (Батурин, 1993, Usui et al., 1997)

<ПО – ниже предела обнаружения, прочерк – нет данных

			SO178-5	5-4/1, г/т			SO178-5-4/1, %					
Элемент	Фаза I	Фаза II	Фаза III	Фаза IV	Σфаз 1,2,3,4	Вал	Фаза I	Фаза II	Фаза III	Фаза IV	Σ	
Si	755	1420	619	37683	40477	40477	1.87	3.51	1.53	93.10	100	
Ti	0.35	39	4982	244	5265	6300	0.01	0.74	94.62	4.64	100	
Al	15.6	568	3380	4801	8764	9948	0.18	6.48	38.56	54.78	100	
Fe	8.28	32810	95496	1693	130007	135800	0.01	25.24	73.45	1.30	100	
Mn	141	282899	1816	36	284891	296333	0.05	99.30	0.64	0.01	100	
Mg	8249	3446	156	547	12397	15210	66.54	27.80	1.25	4.41	100	
Ca	13450	5061	25.4	708	19244	22350	69.89	26.30	0.13	3.68	100	
Na	-	18258	<1	1464	19722	26754	-	92.58	<ПО	7.42	100	
Κ	3429	2084	10.2	1423	6947	6756	49.36	30.01	0.15	20.49	100	
P	13.9	132	3369	19	3533	3725	0.39	3.74	95.35	0.52	100	
			SO178-5	5-4/2, г/т				S	O178-5-4/2, 9	%		
Элемент	Фаза I	Фаза II	Фаза III	Фаза IV	Σфаз 1,2,3,4	Вал	Фаза I	Фаза II	Фаза III	Фаза IV	Σ	
Si	910	2060	661	115416	119047	119047	0.76	1.73	0.55	96.95	100	
Ti	0.11	10	2007	375	2393	3100	0.00	0.42	83.90	15.68	100	
Al	7.95	560	2760	14613	17941	21100	0.04	3.12	15.38	81.45	100	
Fe	7.10	31760	113888	3674	149330	161200	0.00	21.27	76.27	2.46	100	
Mn	143	170793	2778	56	173771	178667	0.08	98.29	1.60	0.03	100	
Mg	4998	2040	263	1133	8434	9775	59.26	24.19	3.12	13.43	100	
Ca	10126	3683	41.7	2509	16361	18250	61.89	22.51	0.26	15.34	100	
Na	-	12648	<1	5068	17716	21453	-	71.39	<ΠO	28.61	100	
Κ	4023	760	15.9	3904	8702	9439	46.23	8.73	0.18	44.86	100	
Р	20.5	136	3612	35	3804	4183	0.54	3.58	94.97	0.91	100	

**Табл. 2.** Распределение макроэлементов в четырех минеральных фазах железомарганцевых корок подводного хребта Зонне, г/т и их процентное соотношение

Примечание. <ПО – ниже предела обнаружения, прочерк – нет данных в связи с невозможностьюопределения Na вследствие выщелачивания ацетатным буфером

			SO17	78-5-4/1			SO178-5-4/2						
Элемент	Фаза I	Фаза II	Фаза III	Фаза IV	Σфаз 1,2,3,4	Вал	Фаза I	Фаза II	Фаза III	Фаза IV	Σфаз 1,2,3,4	Вал	
Li	1.99	<ПО	0.18	<ПО	2.17	<ПО	3.44	<ПО	0.42	<ПО	3.86	2.44	
Be	0.06	0.53	1.28	0.11	1.97	2.33	0.08	0.94	1.87	0.29	3.17	3.39	
Sc	0.12	0.018	5.99	0.75	6.87	7.21	0.17	<ПО	9.47	1.75	11.4	11.1	
V	0.095	435	83.9	5.38	525	529	0.12	414	106	10.6	531	527	
Cr	<ПО	0.009	1.69	2.61	4.31	25.8	<ПО	0.02	5.35	5.91	11.3	14.6	
Со	0.040	1655	95.0	0.91	1752	1802	0.034	552	28.5	1.21	582	684	
Ni	0.036	1490	85.5	3.39	1579	9120	29.5	524	27.0	4.55	586	3272	
Cu	14.4	253	269	3.55	541	617	14.9	152	182	4.38	353	416	
Zn	41.1	744	66.0	4.87	856	831	26.4	335	81.8	8.28	451	566	
Ga	0.046	4.64	1.73	4.46	10.9	8.84	0.059	5.36	1.73	4.58	11.8	6.94	
As	0.31	1.93	202	1.68	206	209	0.33	2.11	209	1.68	213	214	
Rb	0.96	1.21	0.079	6.15	8.40	9.53	0.715	0.71	0.137	15.6	17.1	18.1	
Sr	437	875	2.86	15.3	1329	1305	461	732	4.28	62.1	1260	1205	
Zr	0.048	0.33	355	3.01	358	364	0.047	1.02	438	8.69	448	436	
Nb	0.005	0.091	63.4	0.51	64.0	58.8	0.001	0.051	18.6	0.94	19.6	22.7	
Mo	0.097	28.5	567	0.57	596	579	0.24	14.7	472	0.86	489	462	
Cd	0.62	6.58	0.565	0.095	7.86	8.60	0.76	4.28	0.620	0.013	5.68	7.19	
Cs	0.003	0.012	0.006	0.32	0.34	0.49	0.002	0.025	0.012	0.74	0.78	0.86	
Ba	<ПО	1216	39.1	37.6	1293	1334	<ПО	1153	74.2	108	1335	1285	
Hf	0.004	0.037	6.16	0.113	6.31	7.19	0.001	0.076	5.61	0.23	5.91	6.70	
Ta	0.001	0.011	0.092	0.047	0.15	1.05	<ПО	0.013	<ПО	0.068	0.08	1.04	
W	0.01	0.10	78.8	1.67	80.6	87.7	<ПО	0.16	53.5	0.27	53.9	59.0	
Tl	6.45	188	2,28	0.37	197	211	14.2	60.0	1.48	0.45	76.1	84.2	
Pb	0.06	32.9	387	8.04	429	445	0.01	80.8	485	6.03	572	618	
Th	0.02	0.03	35.7	1.63	37.4	44.4	0.03	0.10	31.7	1.05	32.9	43.3	
U	1.30	0.70	5.97	0.063	8.04	9.64	2.61	0.55	4.64	0.13	7.94	9.22	

Табл. 3. Распределение микроэлементов в четырех минеральных фазах железомарганцевых корок подводного хребта Зонне, г/т

			SO178-5	5-4/1, г/т		SO178-5-4/1, %					
Элемент	Фаза I	Фаза II	Фаза III	Фаза IV	∑фаз 1,2,3,4	Вал	Фаза I	Фаза II	Фаза III	Фаза IV	
Y	5.56	67.6	33.0	14.3	120	137	4.61	56.08	27.41	11.90	
La	2.51	126	12.2	34.2	175	187	1.43	72.11	6.96	19.49	
Ce	0.44	480	108	222	811	817	0.05	<b>59.20</b>	13.34	27.41	
Pr	0.63	18.9	5.28	13.7	38.5	45.3	1.62	49.19	13.72	35.47	
Nd	3.48	71.6	22.3	61.7	159	187	2.19	45.03	14.03	38.76	
Sm	1.12	13.2	6.57	16.7	37.6	45.6	2.99	35.08	17.50	44.43	
Eu	0,29	2.97	1.66	3.74	8.67	10.7	3.32	34.29	19.20	43.20	
Gd	1.48	15.2	7.42	13.7	37.8	47.5	3.91	40.30	19.62	36.16	
Tb	0.19	2.38	1.49	1.93	6.00	7.33	3.24	39.66	24.90	32.20	
Dy	1.09	13.5	10.5	8.89	34.0	41.6	3.19	39.81	30.85	26.14	
Ho	0.22	2.82	2.36	1.37	6.77	8.17	3.30	41.63	34.87	20.21	
Er	0.57	7.99	7.95	3.01	19.5	22.3	2.91	40.93	40.72	15.44	
Tm	0.056	1.05	1.37	0.31	2.79	3.31	2.02	37.51	49.31	11.17	
Yb	0.38	6.07	9.74	1.60	17.8	23.2	2.14	34.11	54.76	8.99	
Lu	0.06	0.91	1.49	0.22	2.67	3.37	2.35	33.84	55.75	8.06	
Σ, %							2.62	43.92	28.20	25.27	
			SO178-5	5-4/2, г/т			SO178-5-4/2, %				
Элемент	Фаза I	Фаза II	Фаза III	Фаза IV	∑фаз 1,2,3,4	Вал	Фаза I	Фаза II	Фаза III	Фаза IV	
Y	7.78	96.0	27.6	5.88	137	150	5.67	69.95	20.10	4.28	
La	3.25	154	20.4	18.2	196	205	1.66	78.63	10.42	9.29	
Ce	0.49	550	151	109	811	747	0.06	67.84	18.65	13.45	
Pr	0.91	30.3	9.63	9.20	50.0	53.8	1.81	60.56	19.24	18.39	
Nd	5.08	117	42.3	42.2	207	225	2.46	56.63	20.46	20.45	
Sm	1.69	23.6	12.2	11.4	48.8	54.5	3.45	48.39	24.89	23.27	
Eu	0.42	5.28	2.91	2.44	11.1	12.3	3.80	47.78	26.34	22.09	

**Табл. 4.** Содержание РЗЭ и Y в четырех минеральных фазах железомарганцевых корок подводного хребта Зонне, г/т и их процентное соотношение

Табл. 4.Окон	чание									
Gd	2.16	25.2	11.7	8.24	47.3	54.8	4.57	53.35	24.66	17.42
Tb	0.28	3.97	1.93	0.99	7.17	8.53	3.88	55.31	26.95	13.86
Dy	1.54	22.2	11.7	4.16	39.6	45.5	3.89	<b>55.95</b>	29.65	10.51
Но	0.30	4.55	2.29	0.57	7.71	9.25	3.92	<b>59.02</b>	29.71	7.35
Er	0.74	12.4	6.95	1.20	21.3	24.6	3.48	58.26	32.65	5.61
Tm	0.08	1.63	1.09	0.12	2.92	3.54	2.77	<b>55.96</b>	37.31	3.96
Yb	0.49	10.0	7.48	0.59	18.6	23.2	2.64	<b>53.89</b>	40.30	3.17
Lu	0.08	1.47	1.10	0.08	2.73	3.32	2.90	<b>53.68</b>	40.35	3.06
Σ, %							3.13	58.35	26.78	11.74

Примечание. Полужирным шрифтом выделено максимальное содержание элемента в одной из четырех фаз

			SO17	78-5-4/1		SO178-5-4/2						
Элемент	Фаза I	Фаза II	Фаза III	Фаза IV	∑фаз 1,2,3,4	Вал	Фаза I	Фаза II	Фаза III	Фаза IV	∑фаз 1,2,3,4	Вал
Y	5.56	67.6	33.0	14.3	120	137	7.78	96.0	27.6	5.88	137	150
La	2.51	126	12.2	34.2	175	187	3.25	154	20.4	18.2	196	205
Ce	0.44	480	108	222	811	817	0.49	550	151	109	811	747
Pr	0.63	18.9	5.28	13.7	38.5	45.3	0.91	30.3	9.63	9.20	50.0	53.8
Nd	3.48	71.6	22.3	61.7	159	187	5.08	117	42.3	42.2	207	225
Sm	1.12	13.2	6.57	16.7	37.6	45.6	1.69	23.6	12.2	11.4	48.8	54.5
Eu	0,29	2.97	1.66	3.74	8.67	10.7	0.42	5.28	2.91	2.44	11.1	12.3
Gd	1.48	15.2	7.42	13.7	37.8	47.5	2.16	25.2	11.7	8.24	47.3	54.8
Tb	0.19	2.38	1.49	1.93	6.00	7.33	0.28	3.97	1.93	0.99	7.17	8.53
Dy	1.09	13.5	10.5	8.89	34.0	41.6	1.54	22.2	11.7	4.16	39.6	45.5
Но	0.22	2.82	2.36	1.37	6.77	8.17	0.30	4.55	2.29	0.57	7.71	9.25
Er	0.57	7.99	7.95	3.01	19.5	22.3	0.74	12.4	6.95	1.20	21.3	24.6
Tm	0.056	1.05	1.37	0.31	2.79	3.31	0.08	1.63	1.09	0.12	2.92	3.54
Yb	0.38	6.07	9.74	1.60	17.8	23.2	0.49	10.0	7.48	0.59	18.6	23.2
Lu	0.06	0.91	1.49	0.22	2.67	3.37	0.08	1.47	1.10	0.08	2.73	3.32

Табл. 5. Содержание РЗЭ и Ү в четырех минеральных фазах железомарганцевых корок подводного хребта Зонне, г/т

2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2		SO17	8-5-4/1		SO178-5-4/2				
Элемен	Фаза I	Фаза II	Фаза	Фаза IV	Фаза I	Фаза II	Фаза III	Фаза IV	
T			III						
Y	4.61	56.08	27.41	11.90	5.67	69.95	20.10	4.28	
La	1.43	72.11	6.96	19.49	1.66	78.63	10.42	9.29	
Ce	0.05	<b>59.20</b>	13.34	27.41	0.06	67.84	18.65	13.45	
Pr	1.62	49.19	13.72	35.47	1.81	60.56	19.24	18.39	
Nd	2.19	45.03	14.03	38.76	2.46	56.63	20.46	20.45	
Sm	2.99	35.08	17.50	44.43	3.45	48.39	24.89	23.27	
Eu	3.32	34.29	19.20	43.20	3.80	47.78	26.34	22.09	
Gd	3.91	40.30	19.62	36.16	4.57	53.35	24.66	17.42	
Tb	3.24	39.66	24.90	32.20	3.88	55.31	26.95	13.86	
Dy	3.19	39.81	30.85	26.14	3.89	55.95	29.65	10.51	
Но	3.30	41.63	34.87	20.21	3.92	59.02	29.71	7.35	
Er	2.91	40.93	40.72	15.44	3.48	58.26	32.65	5.61	
Tm	2.02	37.51	49.31	11.17	2.77	<b>55.96</b>	37.31	3.96	
Yb	2.14	34.11	54.76	8.99	2.64	53.89	40.30	3.17	
Lu	2.35	33.84	55.75	8.06	2.90	53.68	40.35	3.06	
Σ, %	2.62	43.92	28.20	25.27	3.13	58.35	26.78	11.74	

**Табл. 6.** Процентное соотношение иттрия и РЗЭ в четырех минеральных фазах железомарганцевых корок.

Примечание. Полужирным шрифтом выделено максимальное содержание элемента в одной из четырех фаз























