

УДК 553.2 (265.54)

## ПЕРВАЯ НАХОДКА ГЁТИТОВЫХ КОРОК В ЯПОНСКОМ МОРЕ

© 2022 г. О. Н. Колесник<sup>1,\*</sup>, А. А. Карабцов<sup>2</sup>, В. Т. Съедин<sup>1</sup>, А. Н. Колесник<sup>1</sup>

Представлено академиком РАН Г.И. Долгих 21.02.2022 г.

Поступило 22.02.2022 г.

После доработки 05.05.2022 г.

Принято к публикации 06.05.2022 г.

Для Японского моря впервые описаны железистые (гётит) гидротермально-осадочные корки. По сравнению с обычными для региона марганцевыми (тодорокит, бёрнессит) гидротермально-осадочными корками эти корки, вероятно, более высокотемпературные и формировались ближе к месту выхода гидротермального раствора на поверхность морского дна. Вещество, которое накапливалось в корках гидрогенным путем после затухания гидротермальных процессов, фиксируется по высокому содержанию тория, редкоземельных элементов, положительной аномалии церия и отрицательной аномалии европия.

*Ключевые слова:* Японское море, гидротермально-осадочный рудогенез, гётит

**DOI:** 10.31857/S2686739722080102

Железомарганцевые образования (ЖМО) на дне океана привлекают внимание геологов в связи со значительным содержанием никеля, меди, кобальта и ряда других ценных металлов [1]. Изучение ЖМО способствует углублению знаний о рудогенезе как таковом и о более масштабных процессах, в рамках которых он реализуется, — гидротермальном, седиментационном и/или постседиментационном.

Среди морей, омывающих берега России, широким развитием железомарганцевой минерализации характеризуется Японское море. ЖМО здесь представлены, за редким исключением, низкотемпературными гидротермальными, гидротермально-осадочными (гидротермально-гидрогенными) марганцевыми корками [2–7]. Они драгированы с привершинных частей вулканических построек, расположенных в глубоководных котловинах (глубина драгирования — 1000–2800 м). Главными рудными минералами ЖМО являются бёрнессит и тодорокит, иногда встречаются пирролизит и безжелезистый вернадит [2–6].

Материалом для нашего исследования послужили двенадцать образцов ЖМО с одной из безымянных вулканических построек на крупной под-

водной возвышенности Криштофовича (плато Уллын) в юго-западной части Японского моря (рис. 1). Возвышенность характеризуется корой континентального типа и сложена породами различного возраста и генезиса [8, 9]. Вулканические постройки в ее пределах сложены вулканическими породами окраинно-континентального типа (изначально описаны как породы трахиандезитового комплекса) [8]. Эти породы представлены главным образом андезитами, дацитами и более кремненасыщенными разностями, а также туфами разного состава. Образцы ЖМО драгированы в 30-м рейсе нис “Первенец” (1978 г.) на станции 1635 с глубины 1300–1350 м и в настоящее время являются частью коллекции отдела геологии и геофизики ТОИ ДВО РАН. Анализы выполнены в лабораториях Центра коллективного пользования ДВГИ ДВО РАН.

Визуально ЖМО разделены нами на две примерно равные по количеству образцов группы — стяжения (1) и корки (2). Ориентиром для определения верхней части образцов обычно выступала более бугристая поверхность, связанная с относительно свободным ростом марганцевых минералов (почковидные выделения оксигидроксидов марганца), и/или присыпка донных осадков. В ряде случаев отмечены плоскости отрыва, указывающие на принадлежность к основной, более крупной рудной корке (залежи?).

(1) Средний размер стяжений — 30 × 30 × 25 мм. Форма преимущественно овальная. Верхние части образованы тодорокитом, иногда с примесью вернадита, нижние части охристые, гётитовые (рис. 2, обр. 1635/7–9 — общий вид). В зонах кон-

<sup>1</sup> Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичёва Дальневосточного отделения Российской академии наук, Владивосток, Россия

<sup>2</sup> Дальневосточный геологический институт Дальневосточного отделения Российской академии наук, Владивосток, Россия

\*E-mail: kolesnik\_o@poi.dvo.ru



**Рис. 1.** Карта дна Японского моря с указанием наиболее крупных морфологических элементов его внутренней части, в том числе возвышенности Криштофовича с безымянной вулканической постройкой, на которой драгирован фактический материал (красный квадрат с белым кружком).

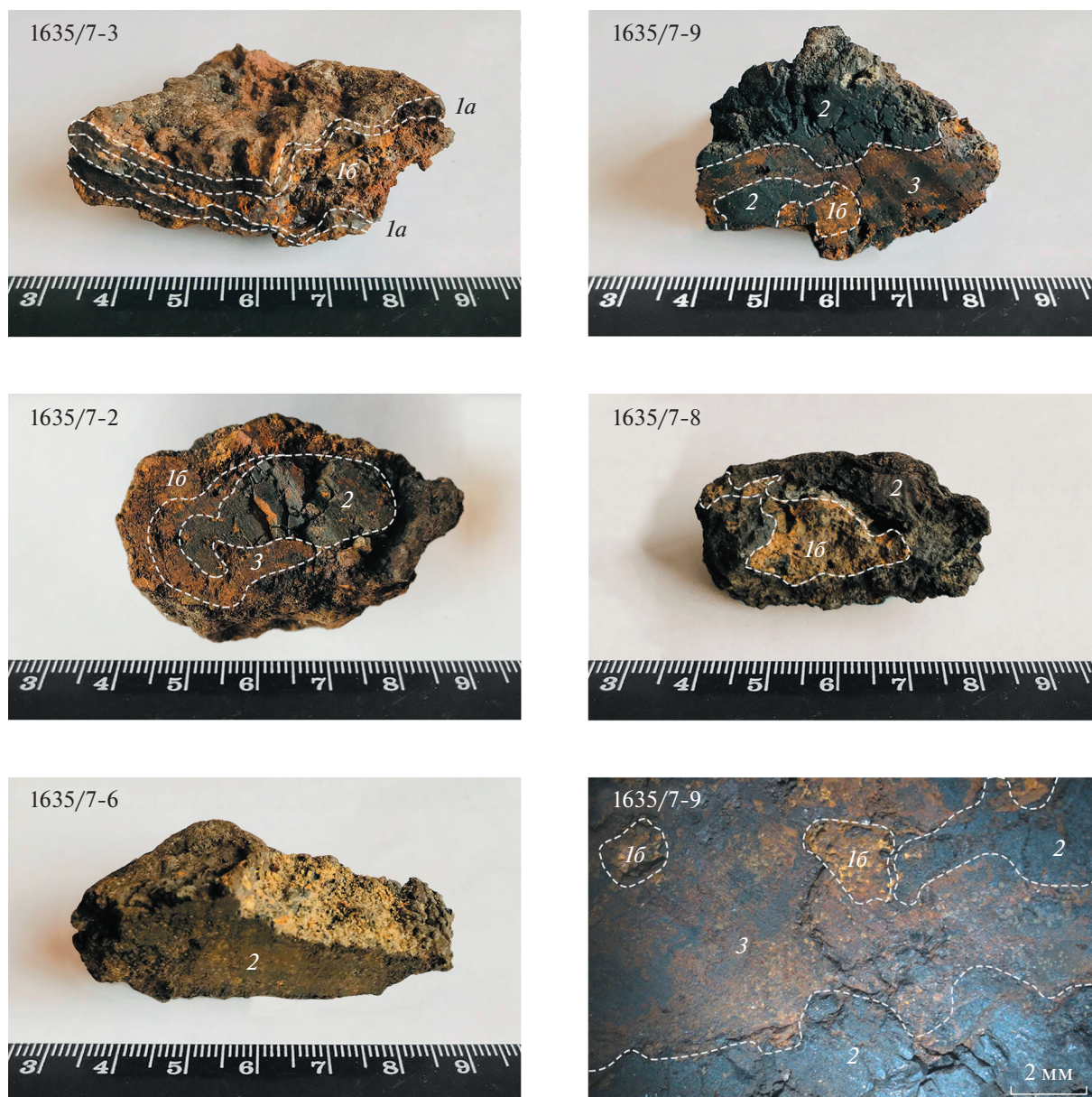
такта, на срезе, хорошо прослеживается характер перехода железистой фазы в марганцевую — четко очерченные и “расплывающиеся” пятна гётита в однородной массе тодорокита (рис. 2, обр. 1635/7-9 — укрупненный вид под бинокляром). Есть стяжения, где центральная часть тодорокитовая, а периферическая — гётитовая, и наоборот (рис. 2, обр. 1635/7-2, обр. 1635/7-8).

(2) Средний размер корок —  $40 \times 30 \times 15$  мм. Они бывают двух типов. Преобладают слоистые, сложенные гётитом и тодорокитом, иногда с примесью вернадита (марганцевые минералы присутствуют в резко подчиненном количестве). Из их числа выделяется одна чистая гётитовая корка. В ее сколе среди землистой гётитовой массы видны прослойки темного, почти черного цвета с матовым до алмазного блеском, которые представлены плотным массивным гётитом (рис. 2, обр. 1635/7-3). Второй тип корок — условно мономинеральные тодорокитовые образования темно-серого, темно-коричневого, черного цвета (рис. 2, обр. 1635/7-6).

Минералогические особенности изученных образцов находят отражение в их химическом составе. Преимущественно гётитовая масса отличается высоким содержанием железа при пониженном содержании почти всех макро- и микроэлементов. Главное исключение составляют фосфор, мышьяк. Преимущественно тодорокитовая масса обогащена марганцем, калием, натрием, магнием, из микроэлементов — в первую очередь барием, стронцием, кобальтом, никелем, ванадием, молибденом, свинцом, медью и редкоземельными элементами (РЗЭ). И в марганцевых, и в железистых фазах отмечается положительная аномалия церия и отрицательная — европия. На рис. 3 и в табл. 1 дана информация о двух образцах, наиболее контрастных по своему минеральному и химическому составу.

То, что главным марганцевым минералом ЖМО оказался тодорокит, — вполне ожидаемый результат [2–6]. Иначе дело обстоит с гётитом. В качестве основного, рудообразующего минерала он диагностирован в Японском море впервые. Тем не менее и тодорокит, и гётит являются ти-



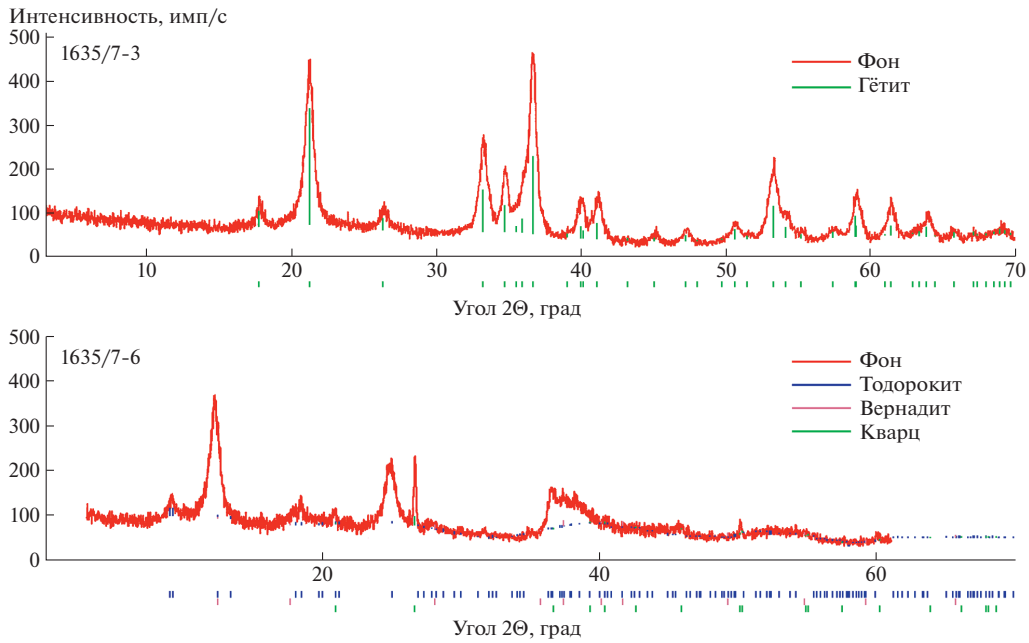


**Рис. 2.** Внешнее и внутреннее строение железомарганцевых образований безымянной вулканической постройки на возвышенности Криштофовича, Японское море. 1а – гётит, плотная разновидность; 1б – гётит, землистая разновидность; 2 – тодорокит; 3 – пятна гётита в зоне контакта с тодорокитом. Граница между участками с разным строением и минеральным составом не всегда четкая либо имеет сложные очертания, поэтому нанесена условно.

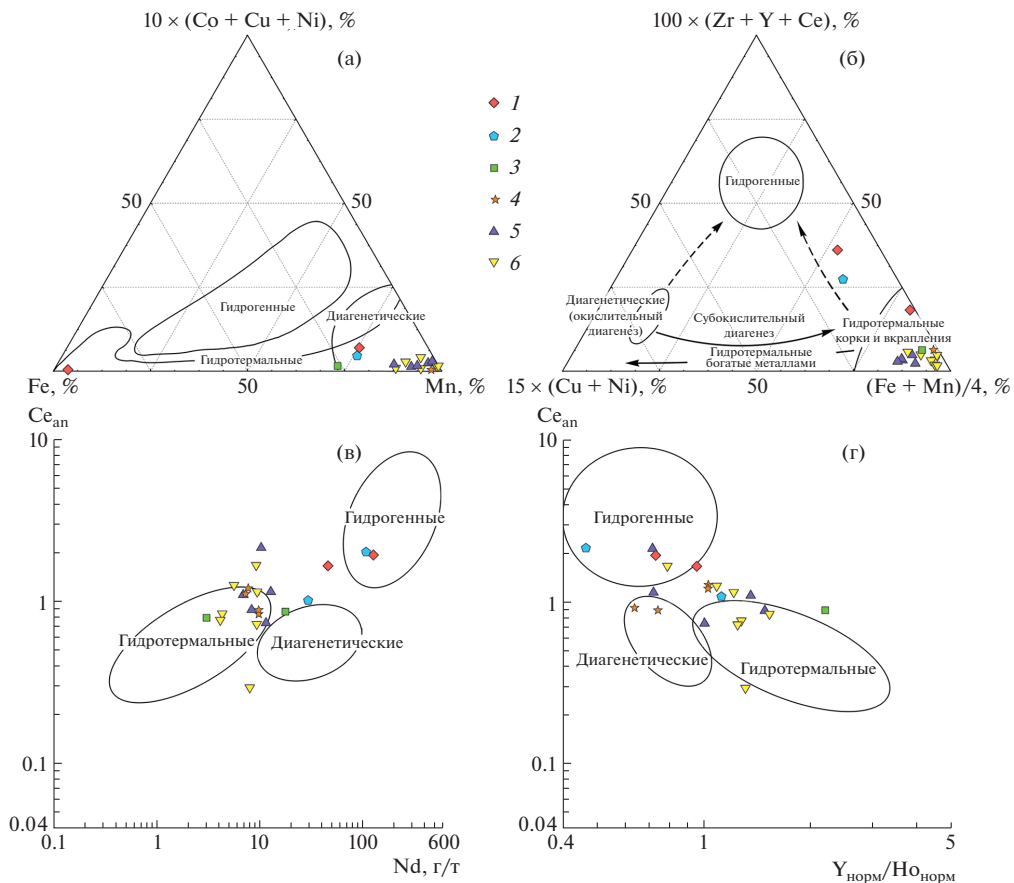
пичными минералами гидротермальных ЖМО океана [10].

Характер локализации (прижерловая, склоновая фации), строение и вещественный состав ЖМО безымянной вулканической постройки на возвышенности Криштофовича дают основание предполагать следующий сценарий рудообразования. На стадии затухания вулканической деятельности и развития гидротермальной системы к поверхности дна по трещинам и разломам, сосредоточенным в прижерловой части вулканической постройки, стали поступать растворы, обогащен-

ные относительно морской воды целым рядом элементов, в том числе железом, марганцем. Обогащение происходило, очевидно, за счет выщелачивания вмещающих пород [11]. При выходе гидротермального раствора на поверхность дна железо в виде оксигидроксидов, за счет своей более высокой реакционной способности, осаждалось прежде марганца. Таким образом вблизи источника формировались гётитовые корки. Привершинная (прижерловая) часть постройки почти лишена рыхлого вулканокластического, осадочного материала, поэтому на жесткой ровной по-



**Рис. 3.** Рентгенограммы рудного вещества в составе железомарганцевых образований безымянной вулканической постройки на возвышенности Криштофовича, Японское море. Анализ выполнен методом порошковой рентгеновой дифракции на приборе MiniFlex (Rigaku, Япония).



**Рис. 4.** Положение железомарганцевых образований Японского моря 1–6 относительно полей разных генетических типов железомарганцевых образований океана на диаграммах Э. Бонатти [16] (а), П. Жоссо [17] (б) и М. Бай [18] (в, г). 1 – безымянная вулканическая постройка на возвышенности Криштофовича; 2 – хребет Берсенева, 3 – поднятие Северный Ямато, 4 – возвышенность Беляевского [4]; 5 – возвышенность Беляевского, 6 – возвышенность Медведева [5].



**Таблица 1.** Химический состав железомарганцевых образований безымянной вулканической постройки на возвышенности Криштофовича, Японское море

Элемент	Номер образца	
	1635/7-3	1635/7-6
Fe, %	50.11	7.30
Mn	1.81	31.14
Si	4.46	9.12
Ti	0.02	0.08
Al	0.74	1.72
Ca	0.23	0.71
Mg	0.58	1.58
K	0.30	1.55
Na	0.59	1.74
P	0.28	0.16
Cu, г/т	28.39	304.1
Co	67.69	1512
Ni	124.2	1042
Zn	218.7	271.6
Cr	43.58	41.58
V	441.6	670.4
Sr	96.73	1702
Ba	101.7	16138
Li	11.3	76.3
As	353.9	96.84
Mo	135.3	654.1
Pb	75.75	312.0
Th	1.73	14.07
Zr	41.98	103.7
Y	115.1	71.08
ΣРЗЭ	317.00	861.74
Ce <sub>ан</sub> , безразм. вел.	1.58	1.84
Eu <sub>ан</sub>	0.82	0.97

Примечание. Анализы выполнены методами гравиметрии (Si), атомно-эмиссионной спектрометрии (остальные макроэлементы) и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (микроэлементы) с использованием спектрометров iCAP 7600 Duo (Thermo Electron Corporation, США) и Agilent 7500 с (Agilent Technologies, США). Суммарное содержание редкоземельных элементов (ΣРЗЭ) рассчитано без учета иттрия. Аномалии церия и европия вычислены по формулам:  $Ce_{ан} = Ce_{норм} / (0.5La_{норм} + 0.5Pr_{норм})$ ,  $Eu_{ан} = Eu_{норм} / (0.5Sm_{норм} + 0.5Gd_{норм})$ , где норм – нормализация на NASC, составную пробу глинистых сланцев Северной Америки.

верхности вулканических пород формировались именно корки. Оксигидроксиды марганца в составе плюма могли мигрировать на некоторое расстояние от источника. Их выпадение из гид-

ротермального раствора происходило как в верхней, так и в средней части склонов постройки. В первом случае формировались стяжения с нижней гётитовой и верхней тодорокитовой частью (чем ближе к источнику, тем большую мощность и чистый состав они имели), во втором – корки, представляющие собой пропитанный оксигидроксидами марганца обломочный материал (соотношение рудной и терригенной компонент сильно варьирует). Пропитка могла происходить и “снизу” (диффузное просачивание гидротермального раствора сквозь коренные породы с выходом в рыхлые отложения). На справедливость предположения указывают находки в порых базальтов, слагающих вулканические постройки Японского моря, оксигидроксидами марганца, химический состав которых соответствует марганцевым минералам ЖМО [12]. После затухания гидротермальных процессов в развитии ЖМО, по всей вероятности, наступил гидрогенный этап, связанный с достаточно медленными процессами сорбции и окисления. Это подтверждается достаточно высоким содержанием в изученных образцах тория и РЗЭ, а также положительной аномалией церия и отрицательной – европия (табл. 1). Известно, что в случае осаждения и накопления гидрогенных оксигидроксидами железа и марганца состав океанских ЖМО обогащается кобальтом, никелем, медью и РЗЭ, появляющаяся в составе РЗЭ значительная положительная аномалия церия отражает преимущественное накопление церия (IV) относительно трехвалентных РЗЭ на гидрогенных оксигидроксидах в поверхностных водах океана [13, 14]. Аккумуляция тория происходит на взвеси во всей толще океанских вод [15]. Вывод о гидротермально-осадочной природе ЖМО безымянной вулканической постройки на возвышенности Криштофовича подтверждается результатами генетических построений (рис. 4).

Обнаружение железистых (гётит) корок позволяет дополнить список тех гидротермально-осадочных образований, которые получили развитие на вулканических постройках Японского моря. Кроме марганцевых (тодорокит, бёрнессит) корок, это гидротермальные зеленые глины (непрерывный ряд минералов от нонтронита до глауконита и селадонита), бариты, фосфориты (франколит) [2–7, 19].

#### ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования (тема № 121021700342-9).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hein J.R., Mizell K., Koschinsky A., Conrad T.A.* Deep-ocean Mineral Deposits as a Source of Critical Metals

- for High- and Green-technology Applications: Comparison with Land-based Resources // *Ore Geology Reviews*. 2013. V. 51. P. 1–14.
2. Штеренберг Л.Е., Александрова В.А., Габлина И.Ф., Леликов Е.П., Сивцов А.В., Степанец М.И. Состав и строение марганцевых корок Японского моря // *Тихоокеанская геология*. 1986. № 1. С. 125–128.
  3. Горшков А.И., Березовская В.В., Батулин Г.Н., Сивцов А.В. Природа железомарганцевых корок с подводных гор Японского моря // *Океанология*. 1992. Т. 32. № 3. С. 542–549.
  4. Батулин Г.Н. Геохимия гидротермальных железомарганцевых корок Японского моря // *ДАН*. 2012. Т. 445. № 2. С. 179–184.
  5. Михайлик П.Е., Михайлик Е.В., Зарубина Н.В., Баринов Н.Н., Съедин В.Т., Леликов Е.П. Вещественный состав и распределение РЗЭ в железомарганцевых корках подводных возвышенностей Беляевского и Медведева (Японское море) // *Тихоокеанская геология*. 2014. Т. 33. № 5. С. 3–16.
  6. Астахова Н.В., Съедин В.Т., Можеровский А.В., Лопатников Е.А. Первая находка массивного пиролюзита в глубоководной котловине Японского моря // *ДАН*. 2015. Т. 462. № 1. С. 68–72.
  7. Астахова Н.В. Гидротермальный рудогенез Японского моря // *Геология и геофизика*. 2021. Т. 62. № 9. С. 1191–1203.
  8. Берсенева И.И., Леликов Е.П., Безверхний В.Л., Ващенко Н.Г., Съедин В.Т., Терехов Е.П., Цой И.Б. Геология дна Японского моря. Владивосток: ДВНЦ АН СССР, 1987. 140 с.
  9. Цой И.Б., Горюва М.Т., Василенко Л.Н., Ващенко Н.Г., Вагина Н.К. Возраст и условия формирования пород осадочного чехла плато Уллы Японского моря по микропалеонтологическим данным // *Стратиграфия. Геологическая корреляция*. 2017. Т. 25. № 1. С. 85–108.
  10. Богданова О.Ю., Горшков А.И., Новиков Г.В., Богданов Ю.А. Минеральный состав морфогенетических типов железо-марганцевых рудных образований Мирового океана // *Геология рудных месторождений*. 2008. Т. 50. № 6. С. 526–534.
  11. Курносое В.Б. Гидротермальные изменения базальтов в Тихом океане и металлоносные отложения (по материалам глубоководного бурения). М.: Наука, 1986. 256 с.
  12. Астахова Н.В., Колесник О.Н., Съедин В.Т. Рудная минерализация в вулканических породах подводных возвышенностей Японского моря // *Геохимия*. 2014. № 2. С. 158–177.
  13. Sholkovitz E.R., Landing W.M., Lewis B.L. Ocean Particle Chemistry: The Fractionation of Rare Earth Elements between Suspended Particles and Seawater // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1994. V. 58. № 6. P. 1567–1579.
  14. Дубинин А.В. Геохимия редкоземельных элементов в океане. М.: Наука, 2006. 360 с.
  15. Roy-Barman M., Chen J.H., Wasserburg G.J. <sup>230</sup>Th–<sup>232</sup>Th Systematics in the Central Pacific Ocean: The Sources and the Fates of Thorium // *Earth and Planetary Science Letters*. 1996. V. 139. № 3–4. P. 351–363.
  16. Bonatti E., Kraemer T., Rydell H. Classification and Genesis of Submarine Iron-manganese Deposits. In: *Ferromanganese Deposits on the Ocean Floor* (Horn D., Ed.). Washington, D.C.: National Science Foundation, 1972. P. 149–165.
  17. Josso P., Pelleter E., Pourret O., Fouquet Y., Etoubleau J., Chéron S., Bollinger C. A New Discrimination Scheme for Oceanic Ferromanganese Deposits Using High Field Strength and Rare Earth Elements // *Ore Geology Reviews*. 2017. V. 87. P. 3–15.
  18. Bau M., Schmidt K., Koschinsky A., Hein J., Kuhn T., Usui A. Discriminating between Different Genetic Types of Marine Ferro-manganese Crusts and Nodules Based on Rare Earth Elements and Yttrium // *Chemical Geology*. 2014. V. 381. P. 1–9.
  19. Липкина М.И., Дриц В.А., Ципурский С.И., Устинов В.И., Стрижев В.П., Якушева И.Н., Черкашин В.И. Высокожелезистые диоктаэдрические слоистые силикаты из гидротермальных пород и осадков вулканических построек Японского моря // *Известия АН СССР, Серия геологическая*. 1987. № 10. С. 92–111.

## THE FIRST GOETHITE CRUSTS IN THE SEA OF JAPAN

O. N. Kolesnik<sup>a, #</sup>, A. A. Karabtsov<sup>b</sup>, V. T. S'edin<sup>a</sup>, and A. N. Kolesnik<sup>a</sup>

<sup>a</sup> V.I. Il'ichev Pacific Oceanological Institute, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, Vladivostok, Russian Federation

<sup>b</sup> Far East Geological Institute, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, Vladivostok, Russian Federation

<sup>#</sup> E-mail: kolesnik\_o@poi.dvo.ru

Presented by Academician of the RAS G.I. Dolgikh February 21, 2022

The paper considers ferruginous (goethite) mixed-type hydrothermal-hydrogenetic crusts found in the Sea of Japan for the first time. Compared to manganese (todorokite, birnessite) mixed-type hydrothermal-hydrogenetic crusts, which are ubiquitous in the Sea of Japan, these crusts were probably formed under higher temperatures and closer to the place of hydrothermal fluid discharging onto the seafloor. The substance that precipitated to the crusts from seawater after hydrothermal process attenuation is recorded by the high content of Th, rare earth elements, positive Ce and negative Eu anomalies.

**Keywords:** Sea of Japan, hydrothermal and hydrogenetic ore formation, goethite