

## Научные статьи

УДК 553.2 (265.54)

<https://doi.org/10.31431/1816-5524-2025-2-66-5-17>

### ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В РУДОНОСНЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ В ЦЕНТРАЛЬНОЙ КОТЛОВИНЕ ЯПОНСКОГО МОРЯ

© 2025 Н.В. Астахова

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

Поступила в редакцию 24.05.2024; после доработки 19.03.2025; принята в печать 25.06.2025

Изучен состав редкоземельных элементов (РЗЭ) в пиролюзитах, тодорокитах, бернесситах и ожелезненных отложениях, поднятых при драгировании вулканической возвышенности в Центральной котловине Японского моря. Возраст рудообразования — позднекайнозойский. Содержание РЗЭ в изученных образцах 18–133 г/т. Аномалии европия  $Eu_{SN}^*$  (0.99–1.18) могут свидетельствовать о невысоких температурах гидротермальных растворов. У мономинеральных образцов пиролюзита и тодорокита  $Ce_{SN}^*$  — 0.54–0.94. Нестандартное распределение РЗЭ ( $Ce_{SN}^*$  — 1.21–1.78 и  $Eu_{SN}^*$  — 1.04–1.18) обнаружено в марганцевых корках, содержащих бернессит (1.21, 1.23), и в ожелезненных отложениях (1.38, 1.78). Основной источник РЗЭ — поствулканические газо-гидротермальные растворы, перенос которых осуществляется в виде комплексных соединений с лигандами ( $Cl^-$ ,  $F^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ). Если среди марганцевых минералов присутствует бернессит, обладающий большой сорбционной способностью, то на границе с морской водой на его поверхности, возможно, будет накапливаться Се. Некоторые различия в составе РЗЭ в изученных образцах по сравнению с железомарганцевыми образованиями Мирового океана могут быть связаны с геохимическими особенностями окраинноморских базальтов и с длительным и пульсирующим характером вулканизма в Японском море.

*Ключевые слова: РЗЭ, пиролюзит, тодорокит, бернессит, ожелезненные отложения, Японское море.*

#### ВВЕДЕНИЕ

Железомарганцевые образования, сложенные оксидами, гидроксидами и оксигидроксидами Fe и Mn (далее по тексту — оксиды Fe и Mn), широко распространены в отложениях Мирового океана и детально изучаются на протяжении более 40 лет (Андреев, 1994; Мельников, 2005; Vonatti et al., 1972; Hein et al., 2008; Usui, Nishimura, 1992 и др.). По происхождению они традиционно подразделяются на гидротермальные, гидрогенные и диагенетические (Богданова и др., 2008; Новиков, 2019; Bau et al., 2014; Hein et al., 2008 и др.). Каждый генетический тип железомарганцевых отложений характеризуется своеобразным составом ред-

коземельных элементов (РЗЭ) (Дубинин, 2006; Bau et al., 2014 и др.).

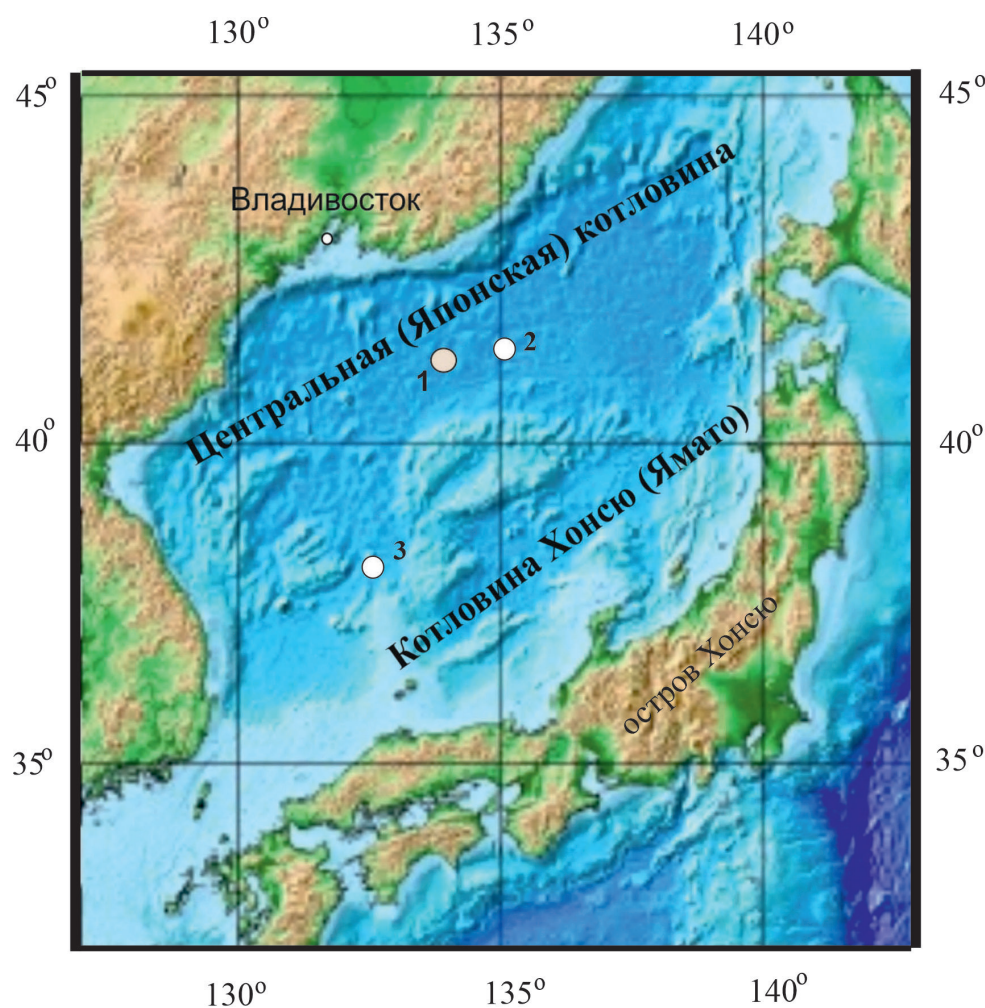
Японское море относится к спрединговым морям, для которых характерно наличие рифтовых зон, зон глубинных разломов, большое количество вулканических построек, образование которых происходило в результате вулканических извержений по глубинным разломам (Берсенева и др., 1987). Все подводные возвышенности Японского моря сложены различными по содержанию кремнезема вулканическими породами, преимущественно плагиоклазовыми базальтами, среднемиоцен-плиоценового возраста, которые являются производными одной базальтовой магмы (Съедин, 1987). Они характеризуются высокой пористостью, указывающей

на ее значительную газонасыщенность (Свинников, Съедин, 1984). Вулканизм на подводных возвышенностях Японского моря имел длительный и пульсирующий характер. Он периодически возобновлялся в течение продолжительного времени, начиная со среднего миоцена, что обусловило долговременность поствулканических гидротермальных процессов (Берсенев и др., 1987; Леликов и др., 2018; Съедин, 1987).

В 2011 г. в 58-ом рейсе НИС «Академик М.А. Лаврентьев» проводились работы по изучению безымянной возвышенности в восточной части Центральной котловины Японского моря в районе пересечения координат 41°31.0' с.ш. и 134°00.0' в.д. (рис. 1). Возвышенность вытянута примерно на 10.5 км в меридиональном направлении и хорошо обособляется по изобате 3500 м. Ее платообразная вершина расположена на глубине 3350–3300 м. В центральной части возвышенности прослеживается пологое поднятие с глубинами менее 3200 м (минимальная глубина — 3162 м). При драгировании крутого западного склона в интервале глубин 3500–3200 м было

поднято значительное количество (> 40 кг) обломков железомарганцевых корок и слабелитифицированных осадочных пород. Среди каменного материала, поднятого с восточного склона возвышенности, присутствовали лишь обломки базальтов, в большей части довольно интенсивно измененных. По внешнему виду они подобны базальтам вулканических построек глубоководных котловин Японского моря (Съедин и др., 2014).

По данным рентгеноструктурного анализа, рудные образования этой возвышенности представлены пиролюзитом, тодорокитом, бернеситом или их смесью, а также ожелезненными литифицированными глинистыми отложениями (Астахова и др., 2015). Согласно проведенным исследованиям, происхождение их связано с гидротермально-осадочным процессом (Астахова, Лопатников, 2016; Астахова и др., 2015). В настоящей работе рассмотрены особенности распределения РЗЭ в разных по минеральному составу и морфологии рудных образцах, поднятых на одной станции драгирования.



**Рис. 1.** Местоположение возвышенностей безымянной (1), Беляевского (2) и Галагана (3) в Центральной котловине Японского моря.

**Fig. 1.** Location of seamounts: (1) unnamed, (2) Belyaevsky, Galagan (3) in the Central Basin of the Sea of Japan.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ  
ИССЛЕДОВАНИЙ

Все поднятые образцы по внешнему виду (структуре, плотности и т.д.) были разделены на группы и изучались под бинокляром. Из каждой группы были отобраны наиболее представительные образцы, из которых отбиралась проба на химический и рентгеноструктурный анализы (Астахова и др., 2015).

Некоторые из отобранных образцов исследовались при помощи микронзондового анализатора JXA-8100 (JEOL, Япония) с тремя волновыми спектрометрами, доукомплектованными энергодисперсионным спектрометром INCAx-sight (OXFORD Instruments, Англия) в Центре коллективного пользования Дальневосточного отделения Российской академии наук (ДВГИ ДВО РАН).

Химический состав образцов определялся в Центре коллективного пользования Дальневосточного геологического института ДВГИ ДВО РАН по аттестованным методикам. Определение содержания  $\text{SiO}_2$  выполнено методом гравиметрии, остальных макроэлементов — методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на спектрометре iCAP 6500Duo (Thermo Scientific Corporation, США). В качестве метода пробоподготовки использовалось кислотное разложение. Определение содержаний микроэлементов выполнено методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на спектрометре Agilent 7700x (Agilent Technologies, США). Пробоподготовка к элементному анализу — кислотное разложение (Зарубина и др., 2014). Абсолютная погрешность при определении РЗЭ составляет от 3 до 6 %.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

**Описание образцов.** Основная масса образцов представляет собой черные, твердые, часто угловатые обломки толщиной до 6 см. По данным

рентгеноструктурного анализа, они образованы пиролюзитом, тодорокитом, бернесситом или их смесью. В некоторых образцах отмечается незначительная примесь вернадита (табл. 1) (Астахова и др., 2015).

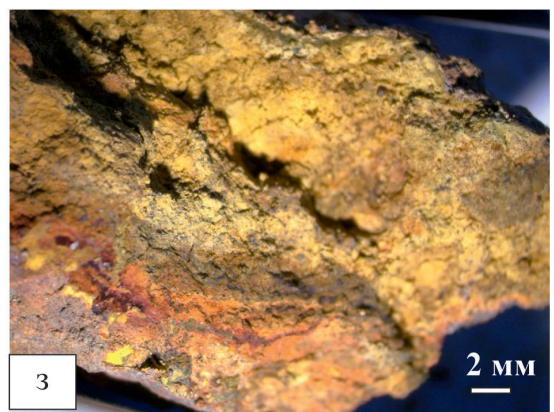
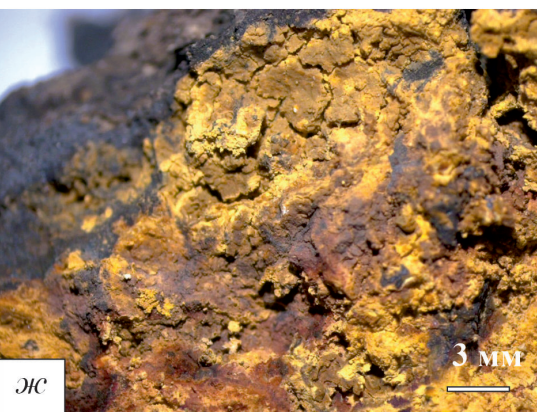
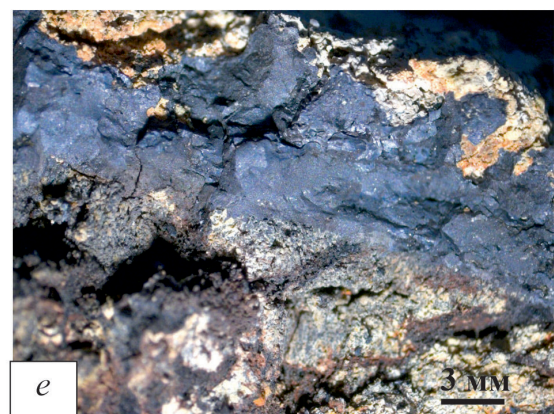
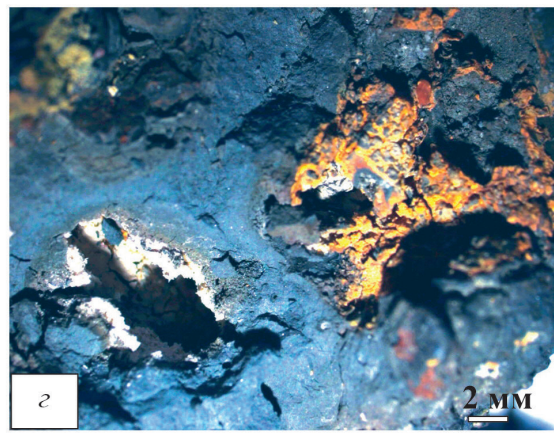
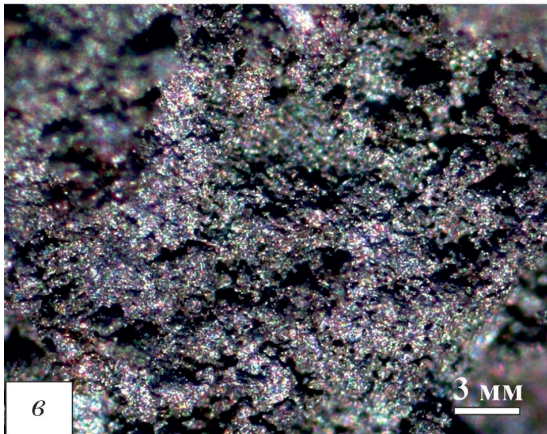
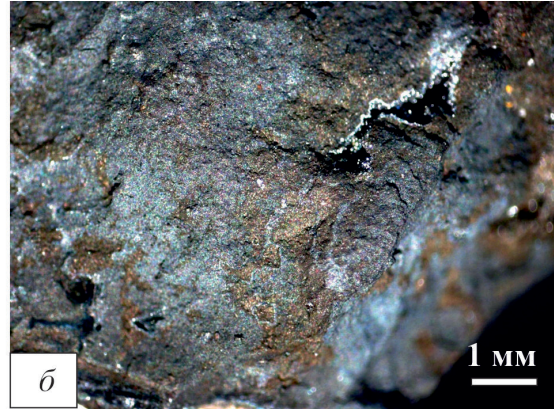
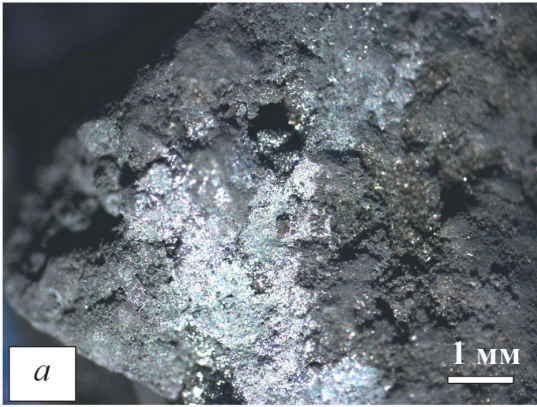
Образцы пиролюзита уникальны, т.к. обычно в железомарганцевых образованиях Мирового океана он встречается в виде примеси с другими минералами марганца (Богданова и др., 2008; Михайлик и др., 2014; Новиков, 2019 и др.), а на этой возвышенности пиролюзит образует, по-видимому, сплошную корку, покрывающую ее западный склон. Эти образцы легко отличаются от остальных железомарганцевых образований по весу и по сажистому налету, при снятии которого, они из черных превращаются в стально-серые. Удельный вес пиролюзита составляет  $3.35 \text{ г/см}^3$ , а в рудных корках этого региона он не превышает  $2 \text{ г/см}^3$ . Они очень твердые, с массивной текстурой (рис. 2а, 2б, табл. 1, обр. 1–3). Изредка попадаются образцы, где на поверхности и между слоями твердого, серого пиролюзита встречаются прослойки мелкого шаровидного бернессита (рис. 2в, табл. 1, обр. 4).

Менее твердые образцы сформированы тодорокитом с примесью вернадита. В этих образцах присутствуют небольшие пустоты, выстланные мелкими сростками белых кристаллов или заполненные рыжим глинистым веществом (рис. 2г, табл. 1, обр. 7). Реже попадаются двуслойные корки. Обычно они черного цвета с плотным и пористым слоями (рис. 2е, табл. 1, обр. 9) или с почковидной поверхностью (рис. 2д, табл. 1, обр. 8) и образованы бернесситом и тодорокитом, часто с примесью вернадита. Обнаружен образец, нижний слой которого представлен трещиноватым пиролюзитом с полостями, заполненным ожелезненным осадком, а верхний — почковидной коркой тодорокита (табл. 1, обр. 5, 6). Изредка попадаются образцы ожелезненных литифицированных отложений (рис. 2з, табл. 1, обр. 12).

**Рис. 2.** Железомарганцевые образования безымянной возвышенности Японского моря: а–б — массивный пиролюзит: на сколе многочисленные мелкие кристаллы с алмазным блеском (обр. 1), встречаются более светлые серые прожилки с пустотками, выстланными этими же кристаллами (обр. 3); в — пиролюзит с примесью бернессита (обр. 4); г — тодорокит с примесью вернадита (обр. 7); д — почковидные выделения бернессита и тодорокита с примесью вернадита. Почки размером до 1 см хорошо отделяются, покрыты коричневатым налетом (обр. 8); е — двуслойная корка с плотным и пористым слоями, образованная тодорокитом и бернесситом с примесью глинистого вещества (обр. 9); ж — граница между верхним марганцевым, образованным тодорокитом, и нижним ожелезненным слоями (обр. 11); з — ожелезненные литифицированные отложения (обр. 12).

**Fig. 2.** Ferromanganese deposits from the unnamed seamount of the Sea of Japan. а–б — massive pyrolyusitis: on scole, numerous small crystals with diamond shine (sample 1), there are lighter gray veins with voids lined with the same crystals (sample 3); в — pyrolusite with an admixture of bernessite (sample 4); г — todorokite with an admixture of vernadite (sample 7); д — nodular birnessite and todorokite segregations with vernadite impurity. Nodules up to 1 cm in size have a brownish coating and are well separated (sample 9); е — a two-layer crust with dense and porous layers, formed by todorokite and bernessite with an admixture of clayey substance (sample 9); ж — boundary between the upper manganese (todorokite) and lower ferruginate layers (sample 11); з — lithified ferruginate deposits (sample 12).

АСТАХОБА



**Таблица 1.** Описание изученных образцов безымянной возвышенности в Центральной котловине Японского моря**Table 1.** Description of the studied samples of the unnamed upland in the Central Basin of the Sea of Japan

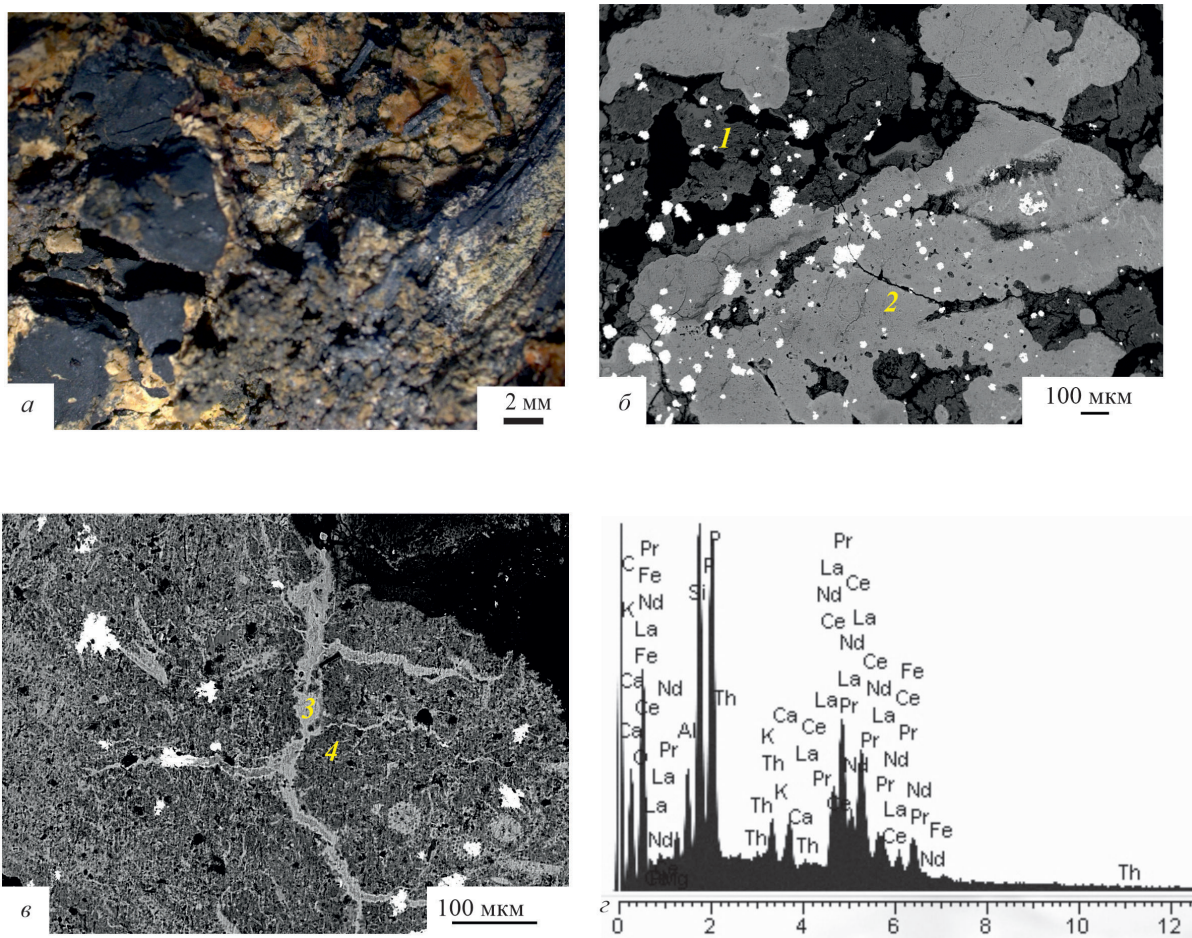
образец	Описание	Рис.
1	Пиролюзит массивный	2а
2	Пиролюзит массивный	
3	Пиролюзит массивный	2б
4	Пиролюзит с примесью бернессита	2в
5	Пиролюзит трещиноватый с многочисленными полостями, заполненными глинистым веществом	
6	Почковидные выделения тодорокита с примесью вернадита, покрывающие трещиноватый пиролюзит	
7	Пористый тодорокит с примесью вернадита	2г
8	Почковидные выделения бернессита и тодорокита с незначительной примесью вернадита. Почки размером до 1 см хорошо отделяются, покрыты коричневатым налетом	2д
9	Двуслойная корка с плотным и пористым слоями, образованная тодорокитом и бернесситом с примесью глинистого вещества	2е
10	Слоистый образец, представляющий собой переслаивание тонких рыжих глинистых слоев и черных прослоев тодорокита	3а
11	Ожелезненные глинистые отложения под марганцевой коркой	2ж
12	Ожелезненные глинистые отложения	2з

Иногда они покрыты марганцевой коркой (рис. 2ж, табл. 1, обр. 11). В их составе присутствуют минералы группы смектиты-гидролюда, с примесью хлорита, кварца и плагиоклаза (Астахова и др., 2015). Также встречаются единичные слоистые обломки, образованные в результате переслаивания рыжих глинистых слоев и черных прослоев тодорокита. Толщина слоев около 1 мм, и только в верхней части образца прослой марганца достигают 5 мм (рис. 3а, табл. 1, обр. 10). С помощью сканирующего электронного микроскопа с микрозондовой приставкой были определены химические составы отдельных участков, и, на основании этого, выявлена этапность рудообразования в слоистом образце (рис. 3б, в; табл. 3). Вероятнее всего, это произошло вследствие пульсирующего поступления гидротермальных растворов в железо-кремнистые глинистые отложения (Mn 0.7 %, Fe 8.6 %, Si 23.6 %) и дальнейшего их растекания в осадке. В результате этого, по данным микрозондового анализа, в железо-кремнистом осадке образовались пятна железо-кремнисто-марганцевого состава (Fe 10.6 %, Si 11.4 %, Mn 25.8 %) (рис. 3б), содержащие до 2.5% F (табл. 3). Иногда внутри этих пятен прослеживается марганцевый прожилок (Si 0.3 %, Fe 0.9%, Mn 50.5 %) (рис. 3в) и выделения Mn по краям мелких пор. В заключительную стадию произошло образование мно-

гочисленных дендровидных кристаллов барита (Астахова, Лопатников, 2016). Такой механизм формирования отложений марганца в осадках на поверхности вулканов был описан ранее (Hein et al., 2008; Usui, Nishimura, 1992).

**Химический состав.** Химический состав валовых проб, изученных образцов приведен в табл. 2. Для всех образцов марганцевых корок характерно высокое содержание марганца (51.2–60.9 %) при низком содержании железа (0.01–1.6 %). Примесь глинистого вещества, заполнившего трещины и пустоты в корках, уменьшает содержание Mn в валовой пробе при увеличении содержания Fe, Si, Al (табл. 2, обр. 6, 9, 10). В ожелезненных литифицированных отложениях (табл. 2, обр. 11, 12) содержание Fe высокое (19.3 и 41.9 %), а Mn — низкое (16.8 и 0.3 %), поэтому отношение Mn/Fe — 0.87 и 0.01, соответственно.

Эти отложения представляют собой глинистые осадки, обогащенные Fe и Si (отношение Si/Al — 8.1, 9.2) (рис. 2ж, 2з, табл. 2, обр. 11, 12) относительно фоновых в Центральной котловине (Fe — 3.2 %, Si — 7.4 %, Si/Al — 3.9) (Поляков, 2003). Это указывает на совместное присутствие среди рентгеноаморфных Fe-образований оксидов и силикатов железа. Гидротермальные силикаты железа формируются в непосредственной близости от источников гидротерм на морском дне (Волков, Дубинин, 1987). Осадки



**Рис. 3.** Микротекстура слоистого ЖМО (обр. 10): *a* — общий вид образца; *b* — железо-кремнистые отложения (1) перекрыты железо-кремнисто-марганцевыми (2); *c* — марганцевый прожилок (3) в железо-кремнисто-марганцевой матрице (4) (вид в отраженных электронах). На рис. *b* и *c* барит выделяется в виде многочисленных белых пятен разного размера; *d* — энергодисперсионный рентгеновский спектр фосфата РЗЭ (монацит?) в образце 10 (по оси абсцисс — энергия, кэВ, по оси ординат — интенсивность излучения, имп.).

**Fig. 3.** Microtexture of layered FMD (sample 10): *a* — general view of the sample; *b* — ferrosiliceous deposits (1) overlain by ferrosiliceous-manganese ones (2); *c* — manganese veinlet (3) in ferrosiliceous-manganese matrix (4) (view in reflected electrons). In Fig. *a* and *b* barite stand out in the form of numerous white spots of different sizes; *d* — energy-dispersive X-ray spectrum of rare earth phosphate (monocite?) in sample 10 (the x-axis is energy, keV, the ordinate is the radiation intensity, pulse).

с содержанием Fe в абиогенной части 10 % и выше относятся к металлоносным, а свыше 30 % — к рудным или рудоносным осадкам (Бутузова, 1989; Лисицин, 1993).

Количество цветных металлов в образцах незначительно: Cu — от 22 до 404 г/т, Ni — 76-528 г/т, Co — 26-461 г/т, Zn — 76-553 г/т (табл. 2). Минимальные значения отмечают у почковидных образований (обр. 8), а максимальное, как и большинство других микроэлементов, приурочено к слоистому образцу (обр. 10), образованному переслаиванием тодорокита и глинистого осадка.

Вероятно, это связано с тем, что формирование данного образца происходило не на поверхности дна, а при растекании гидротермальных растворов внутри осадка в относительно закрытой системе.

Сумма РЗЭ в проанализированных образцах (табл. 2) меняется от 17.8 до 133.1 г/т. Наименьшее количество РЗЭ присутствуют в пирролюзите, тодороките и в почковидных образованиях (обр. 1–3, 7, 8).

Наибольшая сумма РЗЭ отмечается в слоистом образце (обр. 10), представляющем собой чередование тодорокита и глинистых слоев. В этом же образце при микрозондовом анализе были обнаружены зерна фосфатов легких (La, Ce, Pr, Nd) РЗЭ (монацит?) (рис. 3д).

Составы РЗЭ в изученных образцах, нормализованные на Австралийский постаршейский сланец (PAAS) (Taylor, McLennan, 1985), указывают на накопление тяжелых РЗЭ относительно легких (LaSN/YbSN от 0.19 до 0.86, в среднем 0.56) (рис. 4), что характерно для гидротермальных образований (Glasby et al., 1997).

ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

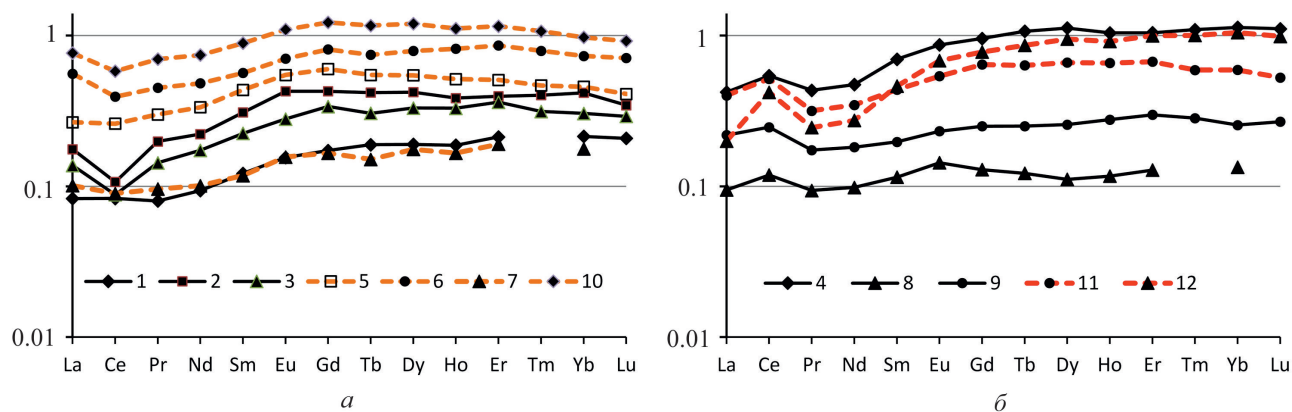
Таблица 2. Химический состав рудных образцов (Mn-Al в %. Co-Lu — 10<sup>-4</sup> %)

Table 2. Chemical composition of ore samples (Mn-Al in %. Co-Lu — ppm)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Mn	60.3	59.7	60.9	56.7	57.7	30.7	57.6	51.2	44.1	22.6	16.8	0.3
Fe	0.01	0.06	0.03	0.83	0.21	5.62	1.64	0.31	2.59	7.27	19.3	41.9
Si	0.39	0.36	0.58	0.83	0.94	9.72	1.79	1.16	4.49	13.2	11.3	9.49
Al	0.17	0.18	0.21	0.49	0.48	2.09	0.57	0.48	1.36	2.63	1.40	1.03
Co	91	110	134	41	267	203	176	26	82	461	126	39
Ni	514	482	321	367	465	528	356	76	115	292	144	121
Cu	35	81	40	203	52	185	26	22	48	404	82	40
Zn	134	315	190	553	222	411	76	100	113	236	198	175
Mn/Fe	6031	995	2029	68	275	5.47	35.12	165	17.04	3.11	0.87	0.01
Si/Al	2.3	2.0	2.8	1.7	2.0	4.6	3.1	2.4	3.3	5.0	8.1	9.2
Si+Al	0.56	0.54	0.79	1.32	1.42	11.8	2.36	1.64	5.85	15.7	12.7	10.5
Ni+Co+Cu	641	673	495	611	784	915	557	124	245	1157	352	200
La	3.17	6.73	5.25	16.11	10.16	21.36	3.86	3.61	8.36	29.27	15.30	7.62
Ce	6.61	8.51	7.01	43.08	20.74	31.29	7.14	9.46	19.63	46.20	41.12	33.50
Pr	0.71	1.75	1.26	3.83	2.65	3.98	0.85	0.83	1.54	6.16	2.80	2.17
Nd	3.18	7.52	5.88	16.0	11.4	16.4	3.42	3.33	6.17	25.2	11.7	9.28
Sm	0.68	1.72	1.25	3.87	2.42	3.14	0.65	0.64	1.09	4.94	2.43	2.57
Eu	0.17	0.46	0.30	0.94	0.59	0.76	0.17	0.16	0.25	1.18	0.58	0.74
Gd	0.81	1.99	1.58	4.46	2.79	3.77	0.77	0.60	1.17	5.70	3.00	3.63
Tb	0.15	0.32	0.24	0.83	0.42	0.58	0.12	0.09	0.19	0.90	0.49	0.67
Dy	0.89	1.97	1.55	5.26	2.55	3.70	0.82	0.52	1.20	5.61	3.10	4.44
Ho	0.19	0.38	0.33	1.03	0.51	0.81	0.16	0.12	0.27	1.10	0.65	0.91
Er	0.61	1.13	1.03	2.98	1.45	2.45	0.54	0.37	0.85	3.29	1.91	2.85
Tm	н.о.	0.16	0.13	0.44	0.19	0.32	н.о.	н.о.	0.11	0.43	0.24	0.41
Yb	0.60	1.18	0.86	3.20	1.29	2.07	0.50	0.38	0.72	2.75	1.67	2.95
Lu	0.09	0.15	0.13	0.48	0.18	0.31	н.о.	н.о.	0.12	0.40	0.23	0.43
Σ PЗЭ	17.83	33.98	26.79	102.53	57.30	90.91	19.02	20.11	41.67	133.12	85.26	72.15
Eu <sub>SN</sub> *	1.05	1.16	0.99	1.05	1.06	1.02	1.10	1.18	1.04	1.04	1.00	1.10
Ce <sub>SN</sub> *	0.94	0.54	0.57	1.21	0.87	0.75	0.89	1.23	1.23	0.77	1.38	1.78
La <sub>SN</sub> /Yb <sub>SN</sub>	0.39	0.42	0.45	0.76	0.37	0.58	0.57	0.71	0.86	0.79	0.68	0.19

Примечание. Описание образцов приведено в таблице 1. н.о. — ниже предела обнаружения метода анализа, которая составляет порядка 0.1 г/т. Аномалии Eu и Ce рассчитывались по формулам:  $Eu_{SN}^* = Eu/Eu^{PAAS}/(0.5*Sm/Sm^{PAAS} + 0.5*Gd/Gd^{PAAS})$ ,  $Ce_{SN}^* = Ce/Ce^{PAAS}/(0.5*La/La^{PAAS} + 0.5*Pr/Pr^{PAAS})$  (Дубинин, 2006).

Note. Description of samples is given in Table 1. н.о. — below the detection limit of the analytical method, which is of the order of 0.1 ppm. Eu and Ce anomalies were calculated by the formulas:  $Eu_{SN}^* = Eu/Eu^{PAAS}/(0.5*Sm/Sm^{PAAS} + 0.5*Gd/Gd^{PAAS})$ ,  $Ce_{SN}^* = Ce/Ce^{PAAS}/(0.5*La/La^{PAAS} + 0.5*Pr/Pr^{PAAS})$  (Dubinin, 2006).



**Рис. 4.** Графики распределения РЗЭ, нормализованные на Австралийский постархейский сланец (РААС): *a* — в пиролюзитах и в тодорокитах; *b* — в бернесситах и железненных литифицированных отложениях. 1–12 — номера изученных образцов. Номера образцов соответствуют табл. 1.

**Fig. 4.** Graphs of REE distribution normalized to the Post-Archean Australian Shale (PAAS): *a* — in pyrolusites and todorokites. *b* — in birnessites and ferruginous lithified deposits. 1–12 — the numbers of the studied samples. Sample numbers correspond to Tables 1.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

По совокупности текстурно-структурных характеристик, минералогических и геохимических признаков изученные рудные корки относятся к гидротермальным образованиям. Об этом свидетельствуют следующие факторы: 1) минеральный состав (пиролюзит, тодорокит, бернессит, вернадит), характерный для низкотемпературных гидротермальных корок (Богданова и др., 2008); 2) высокие значения отношения Mn/Fe, указывающие на сильное фракционирование марганца и железа; 3) низкие содержания РЗЭ. Учитывая, что основная часть образцов ЖМО имеет угловатые очертания и часто свежие сколы, можно предположить, что они были оторваны от более мощной корки, покрывающей склон исследуемой безымянной возвышенности. Диатомовый анализ слаболитифицированных осадочных пород, поднятых на этой возвышенности, показал, что они формировались, скорее всего, в плиоцен-плейстоценовое время (около 5.3–2.0 млн лет назад) на глубинах, близких к современным. Наличие железомарганцевых образований (ЖМО) на их поверхности свидетельствуют о сравнительно недавнем (плейстоценовом?) времени проявления поствулканических гидротермальных процессов на этой возвышенности (Съедин и др., 2014).

Тем не менее, распределение содержаний РЗЭ в некоторых из проанализированных образцов отличается от таковых как в гидротермальных, так и в гидrogenных образованиях (рис. 4).

У изученных образцов содержание Eu варьирует от 0.16 до 1.18, в среднем 0.53 г/т. При нормировании на РААС, отмечаются небольшие положительные аномалии  $Eu_{SN}^*$  или их отсутствие (0.99–1.18, в среднем 1.07) (табл. 2). Такие низкие

значения Eu характерны для железомарганцевых корок, образовавшихся на склонах подводных вулканических возвышенностях в глубоководных котловинах Японского моря (Батурин, 2012; Михайлик и др., 2014; Ярошук, 2020). Согласно термодинамическим расчетам (Svejenky, 1984), в жидкостях с температурой выше 250 °C преобладает более подвижный  $Eu^{2+}$ , а при более низких температурах —  $Eu^{3+}$ .

На основании этого считается, что незначительные положительные аномалии  $Eu_{SN}^*$  или их отсутствие могут свидетельствовать о невысоких температурах (менее 250 °C) исходных гидротермальных растворов (Glasby et al., 1997; Mills et al., 2001). Сравнение содержания РЗЭ в гидротермальных жидкостях, отобранных на разных участках хребта Хуан-де-Фука (северо-восточная часть Тихого океана), показало, что в высокотемпературных жидкостях они встречаются, в основном, в виде соединений с Cl и F, а в низкотемпературных — существуют в основном как комплексы с  $SO_4^{2-}$  и как свободные ионы. Образование сульфатов, по мнению исследователей (Bao et al., 2008), скорее всего, происходит от окисления магматических газов  $SO_2$  и  $H_2S$  морской водой. В результате возникают окислительные условия, при которых  $Eu^{2+}$  легко окисляется до  $Eu^{3+}$  (Bao, 1991), и аномалия  $Eu_{SN}^*$  будет уменьшаться (Bao et al., 2008). Вулканические породы, слагающие подводные возвышенности Японского моря, характеризуются высокой пористостью, которая указывает на значительную газонасыщенность базальтовой магмы (Свининников, Съедин, 1984). Учитывая наличие включений зерен сульфатов и сульфидов в породах и в железомарганцевых корках (Астахова и др., 2014), можно предположить о присутствии газообразных  $SO_2$  и  $H_2S$  в поствул-

канических газо-гидротермальных флюидах на подводных возвышенностях Японского моря.

Наиболее изменчиво в изученных образцах ведет себя церий. Содержание его варьирует от 6.6 до 46.2 г/т. Это характерно для гидротермальных образцов, т.к. в гидrogenных железомарганцевых корках эта величина составляет 550–1000 г/т (Аникеева и др., 2008; Bau et al., 1996). Значения  $Se_{SN}^*$  у изученных образцов меняется в пределах 0.54–1.78.

Гидротермальные образцы характеризуются отрицательными аномалиями Се. Отсутствие аномалий Се характерно для образцов, где 85 % РЗЭ имеет гидротермальное происхождение (Fleet, 1983; Glasby et al., 1997). Положительные аномалии церия  $Se_{SN}^*$  (1.21–1.78) наблюдаются у литифицированных глинистых отложений, пропитанных окислами железа (обр. 11, 12), и в марганцевых корках, содержащих бернессит (обр. 4, 8, 9), но эти значения ниже, чем среднее для гидrogenных корок (2.18) (Дубинин, 2006). При этом, при нормировании на PAAS, у этих же образцов отмечается положительная аномалия  $Eu_{SN}^*$  (1.05–1.18) (табл. 2). Возможно, это связано с тем, что бернессит, как и вернадит, относящийся к  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>, и глинистые минералы обладают большой сорбционной способностью (Дубинин, 2006) и быстрее накапливают РЗЭ из морской воды. Наличие положительной цериевой аномалии в бернесситах можно объяснить сорбцией Се на поверхности обнажающегося в морскую воду уже сформированного Fe-Mn оксида на границе с морской водой (Bau, Koschinsky, 2009). Изучение изменения среднего содержания РЗЭ в гидротермально измененных осадках и горячих растворов в Калифорнийском заливе, показало слабое уменьшение в осадках содержание РЗЭ. Таким образом, в гидротермальном процессе РЗЭ в осадках остаются малоподвижными (Блинова, Курносков, 2015). Следовательно, содержание РЗЭ в валовой пробе ожелезненных отложений определяется суммой РЗЭ первичных осадков и гидротермальных рентгеноаморфных Fe-образований (оксидами и силикатами Fe). Сам осадочный слой на склонах вулканической возвышенности может содержать как терригенный материал, так и продукты разрушения базальтового материала со свойственным ему составом РЗЭ. В котловинах Японского моря донные осадки имеют положительную аномалию Се от 1.08 на поверхности до 1.61 на глубинах более 300 м ниже морского дна (Murray et al., 1991). Положительные аномалии церия и европия отмечаются в некоторых пробах взвеси с высоким содержанием железа во всплывающих гидротермальных плюмах и в железистых силикатах (нонтронитах) в гидротермальной зоне ТАГ (Дубинин, 2006).

На основании фазового анализа Fe-Mn корок возвышенности Беляевского (содержание Fe варьирует от 0.4 % до 4.1 %) был сделан вывод о гидrogenной природе железа в гидротермальных марганцевых корках (Михайлик и др., 2014а). Затем этот вывод был распространен на все Fe-Mn корки Японского моря (Михайлик и др., 2017). Но, например, при драгировании привершинной части хребта Галагана (ст. 1225, координаты: 38°14.2' с.ш. и 132°34.2' в.д., интервал 1050–950 м, рис. 1) были подняты слоистые железомарганцевые корки мощностью до 20 см на обломках базальтов. Верхний слой этих корок сложен черными пористыми железомарганцевыми агрегатами мощностью до 8 см, переходящими в следующий бурый ожелезненный слой мощностью 10–12 см. Ожелезненный слой постепенно переходит в лимонитизированный базальт. В этом слое железомарганцевые породы слагают отдельные участки (трещины, поры) и образуют псевдоморфозы по отдельным минералам (Берсенев и др., 1977). Содержания Mn составляет 17.6 % и 1.4 %, Fe — 5.7 % и 12.3 %, Mn/Fe — 3.1 и 0.1 в верхней и нижней частях корки, соответственно. В нижней бурой части корки среди породообразующих минералов встречаются участки преимущественно железокремнистого состава, реже — образованные сульфатами или гидроокислами железа, часто с примесью серы (Астахова, Колесник, 2011). Лимонитизация базальта, выделение железистых силикатов и сульфатов железа среди породообразующих минералов указывают на отложения железа непосредственно в местах выхода гидротермальных растворов. Следовательно, железо в Fe-Mn корках Японского моря может быть как гидrogenным, так и гидротермальным.

Исследование распределения РЗЭ во флюидах различных глубоководных гидротермальных систем Атлантического и Тихого океанов и в кристаллах плагиоклаза из района Lucky Strike предполагают, что обогащение жидкости РЗЭ происходит за счет выщелачивания их из плагиоклазов при дренировании горячими растворами вулканических пород (Douville et al., 1999). В тоже время, образование комплексных соединений РЗЭ с лигандами (Cl<sup>-</sup>, F<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), вторичное осаждение фазы и фазовое разделение, изменяют распределение РЗЭ в глубоководных гидротермальных растворах. На концентрацию РЗЭ в этих растворах влияют температура, рН и продолжительность взаимодействия породы с флюидом (Douville et al., 1999).

Наиболее распространенными породами, слагающими подводные вулканические возвышенности в Центральной котловине Японского моря, являются оливин-плагиоклазовые и плагиоклазовые базальты (Леликов и др., 2016). Сумма

РЗЭ в базальтах ближайшей возвышенности Беляевского варьирует от 108.2 до 108.9, в среднем 108.5 (Леликов и др., 2016), что значительно выше, чем в большинстве рудных образцов отобранных на безымянной возвышенности (табл. 2). Исключение составляет слоистый образец, где в марганцевой и глинистой матрицах присутствуют зерна фосфида РЗЭ в основном La, Ce, Nd (рис. 3з).

Следовательно, по нашему мнению, можно говорить о том, что основным источником редкоземельных элементов в мономинеральных пиролозитовых и тодорокитовых образованиях безымянной возвышенности Центральной котловины Японского моря являются подстилающие базальты. Поствулканические газо-гидротермальные растворы при взаимодействии с плагиоклазовыми базальтами обогащаются рудными элементами и выносят их на поверхность. На это указывает наличие пор в гидротермально измененных базальтах, заполненных железомарганцевыми и марганцевыми гидроксидами (Астахова и др., 2010, 2014). Перенос РЗЭ в растворах осуществляется в виде комплексных соединений с лигандами ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ), которые фиксируются как примесь в марганцевой матрице ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ) (табл. 3) или в виде сульфатов бария (рис. 3а–в), сульфидов и сульфатов меди и цинка (Астахова, 2013; Колесник, Астахова, 2018). Если среди марганцевых минералов присутствует бернессит (обр. 4, 8, 9), обладающий большой сорбционной способностью, то на границе с морской водой на его поверхности, возможно, будет накапливаться Се. Незначительное увеличение содержания церия связано, вероятно, с относительно недавним (постплейстоценовым?) временем формирования этих образований. В ожелезненных отложениях (обр. 11, 12) содержание РЗЭ в валовой пробе определяется суммой РЗЭ первичных осадков и гидротермальных рудных отложений.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований установлено, что в рудных образованиях безымянной возвышенности в Центральной котловине Японского моря содержание РЗЭ варьирует от 17.83 до 133.12 г/т, что характерно для низкотемпературных гидротермальных железомарганцевых корок.

При нормировании на сланец, в изученных образцах отмечается накопление тяжелых элементов (НРЕЕ) относительно легких (ЛРЕЕ) ( $\text{La}_{\text{SN}}/\text{Yb}_{\text{SN}} = 0.19\text{--}0.86$ ), что также характерно для гидротермальных образцов ЖМО.

Содержание Eu меняется от 0.16 до 1.18, в среднем 0.53 г/т. Незначительные положитель-

ные аномалии  $\text{Eu}_{\text{SN}}^*$  или их отсутствие (0.99–1.18, в среднем 1.07) могут свидетельствовать о невысоких температурах исходных гидротермальных растворов.

Содержание церия варьирует от 1.9 до 46.2 г/т, что характерно для гидротермальных образцов ЖМО, так как в гидrogenных железомарганцевых корках эта величина достигает 550–1000 г/т. Значения  $\text{Ce}_{\text{SN}}^*$  у изученных образцов меняется в пределах 0.54–1.78. Чистый пиролозит и тодорокит имеют отрицательные аномалии  $\text{Ce}_{\text{SN}}^*$  (0.54–0.94) или их отсутствие. Это характерно для гидротермальных образований или для образцов, где 85 % РЗЭ имеет гидротермальное происхождение. Нестандартное распределение РЗЭ (положительные аномалии  $\text{Ce}_{\text{SN}}^*$  и  $\text{Eu}_{\text{SN}}^*$ ) фиксируются в марганцевых корках содержащих бернессит (1.21, 1.23) и в ожелезненных глинистых отложениях (1.38, 1.78). Бернессит характеризуется высокими сорбционными способностями. Вероятно, поэтому может происходить сорбция Се на поверхности уже сформированного Fe-Mn оксида на границе с морской водой. Ожелезненные отложения представляют собой осадок, пропитанный оксидами или силикатами Fe. Поэтому содержание РЗЭ в валовой пробе определяется суммой РЗЭ первичных осадков, имеющих положительную аномалию  $\text{Ce}_{\text{SN}}^*$ , и гидротермальных рудных отложений.

Основным источником редкоземельных элементов в мономинеральных пиролозитовых и тодорокитовых образованиях безымянной возвышенности Центральной котловины Японского моря являются подстилающие базальты. Поствулканические газо-гидротермальные растворы при взаимодействии с плагиоклазовыми базальтами обогащаются рудными элементами и выносят их на поверхность. На это указывает наличие в гидротермально измененных базальтах пор, заполненных железомарганцевыми и марганцевыми оксидами. Перенос РЗЭ в растворах осуществляется, вероятно, в виде комплексных соединений с лигандами ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ), которые фиксируются как примесь в марганцевой матрице ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ) или в виде сульфатов бария, сульфидов и сульфатов меди и цинка. Если среди марганцевых минералов присутствует бернессит, обладающий большой сорбционной способностью, то на границе с морской водой на его поверхности, возможно, будет накапливаться Се.

Некоторые различия в химическом составе изученных рудных образований и в гидротермальных корках Мирового океана связано с геохимическими особенностями окраинно-морских вулканитов, с длительным и пульсирующим характером вулканизма на подводных возвышенностях Японского моря и, вероятно,

с относительно недавним (постплейстоценовым?) временем формирования этих образований.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования (тема 124022100084-8).

#### Список литературы [References]

- Андреев С.И.* Металлогения железомарганцевых образований Тихого океана. СПб.: Недра. 1994. 190 с. [*Andreev S.I.* Metallogeny of ferromanganese formations of the World ocean. St. Petersburg: Nauka. 1994. 190 p. (in Russian)].
- Аникеева Л.И., Казакова В.Е., Гавриленко Г.М., Рашидов В.А.* Железомарганцевые корковые образования Западно-Тихоокеанской переходной зоны // Вестник КРАУНЦ, Серия: Науки о Земле. 2008. №1. Вып. 11. С. 10–30. [http://www.kscnet.ru/kraesc/2008/2008\\_11/2008\\_11.html](http://www.kscnet.ru/kraesc/2008/2008_11/2008_11.html) [*Anikeeva L.I., Kazakova V.E., Gavrilenko G.M., Rashidov V.A.* Ferromanganese crusts in the western Pacific transition zone // *Vestnik KRAUNTs. Nauki o Zemle.* 2008. № 1 (11). P. 10–31 (in Russian)].
- Астахова Н.В., Колесник О.Н., Съедин В.Т.* Рудная минерализация в вулканических породах подводных возвышенностей Японского моря // Геохимия. 2014. № 2. С. 158–177. <https://doi.org/10.7868/S0016752514020034> [*Astakhova N.V., Kolesnik O.N., S'edin V.T.* Ore Mineralization in Volcanic Rocks from the Submarine Rises of the Sea of Japan // *Geochemistry International.* 2014. V. 52. № 2. P. 144–161. <https://doi.org/10.1134/S0016702914020037>].
- Астахова Н.В., Колесник О.Н., Съедин В.Т.* Цветные, благородные и редкоземельные металлы в железо-марганцевых корках и базальтах возвышенности Беляевского (Японское море) // Вестник КРАУНЦ, Серия: Науки о Земле. 2010. № 2. Вып. 16. С. 152–166. [http://www.kscnet.ru/kraesc/2010/2010\\_16/art16.pdf](http://www.kscnet.ru/kraesc/2010/2010_16/art16.pdf) [*Astakhova N.V., Kolesnik O.N., S'edin V.T.* Nonferrous, noble and rare-earth metals in ferromanganese crusts and basalts from the Belyaevsky seamount (Sea of Japan) // *Vestnik KRAUNTs. Nauki o Zemle.* 2010. № 2 (16). P. 152–166 (in Russian)].
- Астахова Н.В.* Формы нахождения и особенности распределения благородных и цветных металлов в железомарганцевых корках Японского моря // Океанология. 2013. Т. 53. № 6. С. 769–785 [*Astakhova N.V.* Occurrence Forms and Distribution of Precious and Base Metals in Ferromanganese Crusts from the Sea of Japan // *Oceanology.* 2013. V. 53. № 6. P. 686–701].
- Астахова Н.В., Колесник О.Н.* Акцессорные металлы в железо-марганцевых корках хребта Галагана (Японское море) // Тихоокеанская геология. 2011. Т. 30. № 6. С. 97–109 [*Astakhova N.V., Kolesnik O.N.* Accessory metals in ferromanganese crusts of the Galagan Ridge (Sea of Japan) // *Tikhookean. Geol.* 2011. V. 30. № 6. P. 97–109 (in Russian)].
- Астахова Н.В., Лопатников Е.А.* Состав и парагенетические ассоциации массивного пирролюзита из глубоководной котловины Японского моря // Геология и геофизика. 2016. Вып. 57 (10). С. 1861–1874. <https://doi.org/10.15372/GiG20161006> [*Astakhova N.V., Lopatnikov E.A.* Composition and parageneses of massive pyrolusite from the deep-water basin of the Sea of Japan // *Russian Geology and Geophysics.* 2016. V. 57. P. 1465–1476. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rgg.2016.09.003>].
- Астахова Н.В., Съедин В.Т., Можеровский А.В., Лопатников Е.А.* Первая находка массивного пирролюзита в глубоководной котловине Японского моря // ДАН. 2015. Вып. 462 (1). С. 68–72. <https://doi.org/10.7868/S0869565215130150> [*Astakhova N.V., S'edin V.T., Mozherovskiy A.V., Lopatnikov E.A.* The First Find of Massive Pyrolusite in a DeepWater Basin of the Sea of Japan // *Doklady Earth Sciences.* 2015. V. 462. № 1. P. 453–457. <https://doi.org/10.1134/S1028334X15050013>].
- Батурич Г.Н.* Геохимия гидротермальных железомарганцевых корок Японского моря // ДАН. 2012. Т. 445. № 2. С. 179–184 [*Baturin G.N.* Geochemistry of hydrothermal ferromanganese crusts of the Sea of Japan // *Doklady Earth Sciences.* 2012. V. 445. № 1. P. 862–867].
- Берснев И.И., Леликов Е.П., Безверхий В.Л. и др.* Геология дна Японского моря. Владивосток: ДВНЦ АН СССР, 1987. 140 с. [*Bersenev I.I., Lelikov E.P., Bezverkhii V.L. et al.* Geology of the Bottom of the Sea of Japan Vladivostok: Far Eastern Scientific Center, Academy of Sciences of Soviet Union, 1987. 140 p. (in Russian)].
- Берснев И.И., Берснев Ю.И., Ващенко Н.Г. и др.* Некоторые вопросы геологического строения дна Японского моря (по материалам 24-го рейса НИС «Первенец») // Геологические исследования в окраинных морях северо-западной части Тихого океана. Владивосток. 1977. С. 13–24 [*Bersenev I.I., Bersenev Yu.I., Vashchenko N.G. et al.* The data on geological structure of the bottom of the Sea of Japan discovered during 24th cruise of R/V Pervenets // *Geological Studies in Marginal Seas of North Western Pacific. Vladivostok.* 1977. P. 13–24 (in Russian)].
- Блинова Е.В., Курносое В.В.* Гидротермальные изменения осадков в южном тропе впадины Гуаймас Калифорнийского залива и трансформация состава растворов // Литология и полезные ископаемые. 2015. № 6. С. 491–509. <https://doi.org/10.7868/S0024497X15060038> [*Blinova E.V., Kurnosov V.B.* Hydrothermal alterations of sediments in the southern trough of the Guaymas basin (gulf of California) and transformation of the composition of solutions // *Lithology and Mineral Resources.* 2015. V. 50. № 6. С. 433–451 <https://doi.org/10.1134/S1028334X15030149>].
- Богданова О.Ю., Горшков А.И., Новиков Г.В., Богданов Ю.А.* Минеральный состав морфогенетических типов железомарганцевых рудных образований Мирового океана // Геология рудных месторождений. 2008. Т. 50. № 6. С. 526–534 [*Bogdanova O.Yu., Gorshkov A.I., Novikov G.V., Bogdanov Yu.A.* Mineralogy of morphogenetic types of ferromanganese deposits in the World ocean // *Geology of Ore Deposits.* 2008. V. 50. № 6. P. 462–469].
- Бутузова Г.Ю.* Типы современных гидротермальных и гидротермально-осадочных образований

- активных зон Мирового океана // Литология и полезные ископаемые. 1989. № 5. С. 3–24 [*Butuzova G.Y.* Types of modern hydrothermal and hydrothermal-sedimentary formations in the active zones of the World ocean // *Lithology and Mineral Resources*. 1989. V. 24. № 5. P. 409–430].
- Волков И.И., Дубинин А.В.* Редкоземельные элементы в гидротермальных накоплениях железа и марганца в океане // Литология и полезные ископаемые. 1987. № 6. С. 40–56 [*Volkov I.I., Dubinin A.V.* Rare earth elements in hydrothermal accumulations of iron and manganese in the Ocean // *Lithology and Mineral Resources*. 1987. № 6. P. 40–56 (in Russian)].
- Дубинин А.В.* Геохимия редкоземельных элементов в океане. М.: Наука. 2006. 360 с. [*Dubinin A.V.* Geochemistry of Rare-Earth Elements in the Ocean. Moscow: Nauka. 2006. 360 p. (in Russian)].
- Зарубина Н.В., Блохин М.Г., Михайлик П.Е., Сегре-нев А.С.* Определение элементного состава стандартных образцов железомарганцевых образований методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой // Стандартные образцы. 2014. № 3. С. 33–44 [*Zarubina N.V., Blokhin M.G., Mikhailik P.E., Segrenev A.S.* Determination of the elemental composition of ferromanganese formations certified reference materials by mass-spectrometry with inductively coupled plasma // *Standard Samples*. 2014. № 3. P. 33–44 (in Russian)].
- Колесник О.Н., Астахова Н.В.* Зерна цветных и благородных металлов в железомарганцевых образованиях и магматических породах подводных возвышенностей Японского моря // Океанология. Вып. 2018. Т. 58. № 1. С. 80–88. <https://doi.org/10.7868/S0030157418010082> [*Kolesnik O.N., Astakhova N.V.* Grains of Nonferrous and Noble Metals in Iron–Manganese Formations and Igneous Rocks of Submarine Elevations of the Sea of Japan. // *Oceanology*. 2018. V. 58 № 1. P. 71–78. <https://doi.org/10.1134/S0001437018010071>].
- Леликов Е.П., Емельянова Т.А., Пугачев А.А.* Вулканизм и тектоника Центральной глубоководной котловины Японского моря // Океанология. 2018. Т. 58. № 1. С. 129–144. <https://doi.org/0.7868/S0030157418010124> [*Lelikov E.P., Emelyanova T.A., Pugachev A.A.* Volcanism and Tectonics of the Central Deep-Sea Basin of the Japan Sea // *Oceanology*. 2018. V. 58. № 1. P. 116–132. <https://doi.org/10.1134/S000143701706008X>].
- Лисицын А.П.* Гидротермальные системы Мирового океана. Поставка эндогенного вещества // Гидротермальные системы и осадочные формации срединно-океанических хребтов Атлантики. М.: Наука. 1993. С. 147–245 [*Lisitsyn A.P.* Hydrothermal systems of the World Ocean. Supply of endogenous matter // *Hydrothermal systems and sedimentary formations of the mid-ocean ridges of the Atlantic*. Moscow: Science. 1993. P. 147–245 (in Russian)].
- Мельников М. Е.* Месторождения кобальтоносных марганцевых корок. Геленджик, 2005. 230 с. [*Melnikov M.E.* Deposits of Cobalt-Bearing Manganese Crusts. Gelendzhik. 2005. 230 p (in Russian)].
- Михайлик П.Е., Ханчук А.И., Михайлик Е.В. и др.* Новые данные о распределении редкоземельных элементов и иттрия в гидротермально-осадочных Fe–Mn корках Японского моря по результатам фазового анализа // ДАН. 2014а. Т. 454. № 3. С. 322–327. <https://doi.org/10.7868/S0869565214030219> [*Mikhailik P.E., Khanchuk A.I., Mikhailik E.V. et al.* New data on rare earth elements and yttrium distribution in hydrothermal Fe–Mn crusts from the Sea of Japan: evidence from phase analysis // *Doklady Earth Sciences*. 2014а. V. 454. № 1. P. 79–83. <https://doi.org/10.1134/S1028334X14010218>].
- Михайлик П.Е., Михайлик Е.В., Зарубина Н.В. и др.* Вещественный состав и распределение РЗЭ в железомарганцевых корках подводных возвышенностей Беляевского и Медведева (Японское море) // Тихоокеанская геология. 2014. № 3. С. 3–16 [*Mikhailik P.E., Mikhailik E.V., Zarubina N.V. et al.* Matter composition and REE distribution in ferromanganese crusts of submarine Belyaev and Medvedev mounds from the Sea of Japan // *Russian Journal of Pacific Geology*. 2014. V. 8. № 5. P. 315–329]. <https://doi.org/10.1134/S1819714014050029>
- Михайлик П.Е., Михайлик Е.В., Зарубина Н.В., Блохин М.Г.* Распределение редкоземельных элементов и иттрия в гидротермально-осадочных железомарганцевых корках Японского моря по результатам фазового анализа // Геология и геофизика. 2017. Т. 58 (12). С. 1928–1943. [*Mikhailik P.E., Mikhailik E.V., Zarubina N.V., Blokhin M.G.* Distribution of rare-earth elements and yttrium in hydrothermal sedimentary ferromanganese crusts of the Sea of Japan (from phase analysis results) // *Russian Geology and Geophysics*. 2017. V. 58. № 12. P. 1530–1542].
- Новиков Г. В.* Железомарганцевые отложения в океане: от наночастиц до макрообъектов // Природа. 2019. № 11. С. 39–50 [*Novikov G.V.* Oceanic Ferromanganese Deposits: from Nanoparticles to Macro-Objects // *Nature*. 2019. №11. P. 39–50 (in Russian)].
- Поляков Д.М.* Накопление химических элементов донными осадками Японского моря (на примере разреза Владивосток–Ниигата) // Геохимия. 2003. № 4. С. 459–464 [*Polyakov D.M.* Distribution of chemical elements in the bottom sediments in the Sea of Japan: a case study of the Vladivostok–Niigata profile // *Geochemistry International*. 2003. V. 41. № 4. P. 410–415].
- Свининников А.И., Съедин В.Т.* Физические свойства пород кайнозойских вулканогенных комплексов Японского моря // Тихоокеанская геология. 1984. № 3. С. 7–15. [*Svininnikov A.I., S'edin V. T.* Physical properties of the Cenozoic volcanogenic complexes of the Sea of Japan // *Russian Journal of Pacific Geology*. 1984. № 3. P. 7–15 (in Russian)].
- Съедин В.Т.* Формационно-геохимические типы кайнозойских базальтоидов Японского моря // ДАН СССР. 1987. Вып. 296 (6). С. 1441–1446 [*S'edin V.T.* Formation–geochemical types of the Cenozoic basalts of the Sea of Japan // *Doklady Earth Sciences SSSR*. 1987. V. 296 (6) P. 1441–1446 (in Russian)].
- Съедин В.Т., Лобанов В.Б., Коптев А.А. и др.* Результаты геологических исследований в 58-ом рейсе НИС «Академик М.А. Лаврентьев» (Центральная котловина, Японское море) // Тихоокеанская геология. 2014. № 33 (3). С. 99–104 [*S'edin V.T., Lobanov V.B., Koptev A.A. et al.* Results of the geological research during the 58th cruise of the Academician M.A. Lavrentiev

- r/v (Central Basin, Sea of Japan) // *Tikhookeanskaya Geologiya*. 2014. № 33 (3). P. 99–104 (in Russian).
- Ярошук Е.И. Рудные корки возвышенности Шевалдина и горы Петра Великого (Центральная котловина Японского моря) // *Вестник ДВО РАН*. 2020. № 1. С. 138–145. <https://doi.org/10.25808/08697698.2020.209.1.015> [Yaroshchuk E.I. Ore crusts of the Shevaldin Seamount and the Peter the Great Seamount (The Central Basin of the Sea of Japan) // *Vestnik FEB RAS*. 2020. № 1. P. 138–145 (in Russian)].
- Bau M., Koschinsky A. Oxidative scavenging of cerium on hydrous Fe oxide: evidence from the distribution of rare earth elements and yttrium between Fe oxides and Mn oxides in hydrogenetic ferromanganese crusts // *Geochemical Journal*. 2009. V. 43. № 1. P. 37–47.
- Bau M., Koschinsky A., Dulski P., Hein J.R. Comparison of the partitioning behaviours of yttrium, rare-earth elements, and titanium between hydrogenetic marine ferromanganese crusts and seawater // *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1996. V. 60. № 10. P. 1709–1725. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(96\)00063-4](https://doi.org/10.1016/0016-7037(96)00063-4)
- Bau M., Schmidt K., Koschinsky A. et al. Discriminating between different genetic types of marine ferromanganese crusts and nodules based on rare earth elements and yttrium // *Chemical Geology*. 2014. №. 381. P. 1–9. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2014.05.004>.
- Bonatti E., Kreamer T., Rydell H. Classification and genesis of submarine iron manganese deposits, in: Horn, D.R. (Ed.). *Ferromanganese Deposits on the Ocean Floor*. Washington, 1972. P. 149–165.
- Fleet A.J. Hydrothermal and hydrogenous ferro-manganese deposits: do they form a continuum? The rare earth element evidence. In *Hydrothermal Processes at Seaboor Spreading Centers* (ed. P. A. Rona et al.). New York (Plenum). 1983. P. 535–555.
- Douville E., Bienvenu 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.
- Glasby G.P., Stüben D., Jeschke G. et al. A model for the formation of hydrothermal manganese crusts from the Pitcairn Island hotspot // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1997. V. 61. P. 4583–4597. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(97\)00262-7](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(97)00262-7)
- 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 Atmospheres*. 2008. V. 113. B08S14. <https://doi.org/10.1029/2007JB005432>
- Murray R.E., Ten Brink M.R.B., Brumsack H.J. et al. Rare earth elements in Japan Sea sediments and diagenetic behavior of Ce/Ce\* // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1991. V. 55. P. 2453–2466.
- Svejensky D.A. Europium redox equilibria in aqueous solution // *Earth and Planetary Science Letters*. 1984. V. 67. № 1. P. 70–78.
- Taylor S.R., McLennan S.M. *The continental crust: Its composition and evolution*. Oxford: Blackwell Sci. Publ., 1985. 330 p.
- Usui A., Nishimura A. Submersible observations of hydrothermal manganese deposits on the Kaikata Seamount, Izu-Ogasawara (Bonin) Arc // *Marine geology*. 1992. V. 106. № 3–4. P. 203–216.

## DISTRIBUTION OF RARE EARTH ELEMENTS IN ORE-BEARING SEDIMENTS IN THE CENTRAL BASIN OF THE SEA OF JAPAN

N.V. Astakhova

*V.I. Il'ichev Pacific Oceanological Institute, Far East Branch, Russian Academy of Sciences,  
Vladivostok, Russia, 690041*

Received May 24, 2024; revised March 19, 2024; accepted June 25, 2025

The composition of rare-earth elements (REE) in pyrolusites, todorokites, bernessites, and iron-rich sediments raised during dredging of a volcanic upland in the Central Basin of the Sea of Japan was studied. The age of ore formation is Late Cenozoic. The REE content in the studied samples ranges from 18 to 133 g/t. Anomalies of europium  $Eu_{SN}^*$  (0.99–1.18) may indicate low temperatures of hydrothermal solutions. In monomineral samples of pyrolusite and todorokite,  $Ce_{SN}^*$  ranges from 0.54 to 0.94. An unusual distribution of REE ( $Ce_{SN}^* = 1.21–1.78$  and  $Eu_{SN}^* = 1.04–1.18$ ) was found in manganese crusts containing birnessite ( $Ce_{SN}^* = 1.21, 1.23$ ) and in iron-rich sediments ( $Ce_{SN}^* = 1.38, 1.78$ ). The main source of REE is presumed to be post-volcanic gas-hydrothermal solutions transporting REE in the form of complex compounds with ligands (Cl, F,  $SO_4^{2-}$ ). Accumulation of Ce upon contact with seawater is possible if birnessite, which has a high sorption capacity, is present among manganese minerals. Some differences in the REE composition of the studied samples compared to iron-manganese formations of the World Ocean may be related to the geochemical features of the marginal sea basalts and the prolonged and pulsating nature of volcanism in the Sea of Japan.

*Keywords: REE, pyrolusite, todorokite, bernessite, tinaceous sediments, Sea of Japan.*