



На правах рукописи

Михайлик Павел Евгеньевич

**ЖЕЛЕЗОМАРГАНЦЕВЫЕ КОРКИ СЕВЕРНОЙ ЧАСТИ ТИХОГО ОКЕАНА И
ПРИЛЕГАЮЩИХ ДАЛЬНЕВОСТОЧНЫХ МОРЕЙ: СТРОЕНИЕ, СОСТАВ И
УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ**

Специальность: 1.6.10. – «Геология, поиски и разведка твердых полезных
ископаемых, минерагения»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора геолого-минералогических наук

Новосибирск
2024

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Дальневосточном геологическом институте ДВО РАН (ДВГИ ДВО РАН), г. Владивосток

Научный консультант

*Академик, доктор геолого-минералогических наук
Ханчук Александр Иванович*

Официальные оппоненты:

***Страховенко Вера Дмитриевна**, доктор геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории геохимии благородных и редких элементов Института геологии и минералогии им. В.С.Соболева СО РАН;*

***Можеровский Анатолий Викторович**, доктор геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории седиментологии и стратиграфии Тихоокеанского океанологического института ДВО РАН им. В.И. Ильичева;*

***Брусницын Алексей Ильич**, доктор геолого-минералогических наук, профессор, заведующий кафедрой минералогии Санкт-Петербургского государственного университета.*

Ведущее предприятие

ФБГУ Всероссийский научно-исследовательский институт геологии и минеральных ресурсов Мирового океана имени академика И.С. Грамберга

Защита состоится «14» ноября 2024 года в 10.00 часов на заседании Диссертационного совета 24.1.050.01, созданного на базе ФГБУН ИГМ СО РАН, в конференц-зале (630090, г. Новосибирск, пр-т ак. Коптюга, 3).

Отзыв в одном экземпляре, оформленный в соответствии с требованиями Минобрнауки России, просим направлять по адресу: 630090, г. Новосибирск, пр-т ак. Коптюга, 3, Котлярову А.В. Тел./факс: +7 (383) 373-03-28; +7(383) 373-05-61, e-mail: kotlyarov@igm.nsc.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГБУН ИГМ СО РАН https://www.igm.nsc.ru/images/diss/loadfiles_dzubenko/mihailik/dis-Mihailik.pdf.

Автореферат разослан «10» сентября 2024 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
24.1.050.01, к.г.–м.н.



Котляров А.В.

Введение

Актуальность темы исследования. В настоящее время Россия ограничена собственной марганцевой ресурсной базой. Наиболее востребованные в экономике черные металлы (Mn, Cr, Ti), цветные металлы (Cu, Ni, Co, Pb, Mo, W, Sn, Sb), редкие и рассеянные металлы и полуметаллы (Zr, Ta, Nb, V, Y, Sc, Li, Ge, Re, Bi, Cd, Se, Ga, Tl, Re, Sc, Hf), а также благородные металлы (Au, Ag и платиноиды) имеют ограниченные континентальные ресурсы (Бортников и др., 2016). Эти причины побуждают исследователей к поиску новых источников высокотехнологичных элементов. Одним из источников таких металлов, имеющих потенциальное практическое значение, являются морские железомарганцевые образования (ЖМО), среди которых наиболее ценными являются железомарганцевые конкреции (ЖМК) и кобальтбогатые железомарганцевые корки (КМК) (Кобальтбогатые руды..., 2002; Hein et al., 2013; 2015a; Petersen et al., 2016 и мн. др.). По запасам таких стратегических элементов, как Mn, Ni, Mo, Co, Bi, Y, Te, океанические руды не уступают, а порой существенно превосходят континентальные (Андреев и др., 2006; Hein et al., 2013).

С 2000 года были возобновлены геолого-разведочные работы в пределах российских разведочных районов в приэкваториальной части Тихого океана на ЖМК (рудная провинция Кларин-Клиппретон, ресурсный потенциал 580 млн т сухой руды) и КМК (Магеллановы горы, ресурсный потенциал 350 млн т рудной массы) (Андреев, Бабаева, 2014). Изучение рудных образований этих районов проводилось по стандартной методике определения концентраций главных рудных металлов (Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Mo) в валовых пробах. Однако сведения по содержанию редких и рассеянных элементов единичны. Строение и состав ЖМО на обширной части дна Тихого океана исследованы слабо, а в его северном сегменте практически не изучены (Petersen et al., 2016). Определение источников стратегических металлов в основных минеральных компонентах ЖМО помогут понять природу их образования и механизм накопления. Результаты исследований явятся основой для разработки технологий их извлечения из общей рудной массы.

Исследование вещественного состава ЖМО методом последовательного селективного извлечения элементов имеет научную значимость для расшифровки особенностей металлогенической зональности дна Тихого океана, ранее установленной отечественными и зарубежными исследователями (Страхов, 1968; Мери, 1969; Скорнякова, Андрущенко, 1976; Железо-марганцевые..., 1976; Кронен, 1982; Железо-марганцевые..., 1986; Батурич, 1986; Богданов и др., 1990; Батурич, 1993; Андреев, Аникеева, 1993; Андреев, 1994; Кобальтбогатые..., 2002; Мельников, 2005 и мн. др.). Такой подход позволит более корректно охарактеризовать факторы и механизмы накопления высокотехнологичных металлов в ЖМО и оценить их роль в повышении качества руды, способствует решению вопросов генезиса и специфики состава ЖМО, предстоящему их

освоению в пределах существующих заявочных участков России в Тихом океане, а также прогнозу и поиску новых областей распространения ЖМО, в частности КМК.

Степень разработанности темы исследования. Проведено комплексное морфологическое и минералого-геохимическое изучение железомарганцевых корок дальневосточных окраинных морей, северо-западной акватории Тихого океана, Курильской и Алеутской островодужных систем. Выполнен сравнительный анализ размещения, текстурных особенностей железомарганцевых корок, их минерального и химического состава (48 элементов, включая группу редких земель). На основе усовершенствованного с участием автора метода последовательного селективного извлечения металлов впервые установлена связь редких и редкоземельных элементов с основными минеральными компонентами железомарганцевых корок северной Пацифики, представляющими главные сорбенты металлов. Оценен вклад поступления аллотигенного материала как континентального, так и подводного гидротермального, определявших специфику железомарганцевых корок различных районов северной Пацифики. Установлено время и проведена оценка скоростей роста гидрогенных железомарганцевых корок. Это позволило увязать региональные различия рудной и редкометальной специализации корок с гидрохимическими параметрами морской воды в северном районе Тихого океана

Проанализирована связь периодов накопления, неотложения и дезинтеграции железомарганцевых корок с эпохами вулканотектонической активизации тихоокеанской литосферы, климатическими и гидрологическими событиями, которые влияли на размещение корок, скорости их образования, минеральный и химический состав. Выявлены индикаторы гидротермальной активности и вулканогенных источников вещества, обусловивших специфическую минералогию и накопление в железомарганцевых корках ряда рудных металлов (Au, Zn, Cu, Mo, Co, Cd, V, Hg) и других элементов в рассматриваемом регионе (Михайлик и др., 2014; 2018; 2023; Mikhailik et al., 2019).

Цели и задачи. Цель работы – изучить строение, состав и определить условия формирования железомарганцевых корок северной части Тихого океана и прилегающих дальневосточных окраинных морей, а также оценить перспективы их практического использования.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Выделить литотипы железомарганцевых корок на основе их текстурно-структурных и вещественных особенностей; провести их сравнение и оценить региональное разнообразие.

2. Изучить общий минеральный и химический состав литотипов железомарганцевых корок, а также определить концентрации элементов и выявить особенности их распределения в минеральных компонентах железомарганцевых корок.

3. Установить причины и факторы региональных различий состава основных литотипов железомарганцевых корок в изученных районах, влияние на их образование гидрологических, тектонических и вулканических событий.

4. Установить условия формирования железомарганцевых корок, а также оценить их редкометалльную специализацию и перспективы практического использования.

Научная новизна Автором впервые изучены малоизвестные железомарганцевые корки высокоширотных областей Тихого океана: разломных зон Амлия, Рат и Стейлмейт, окаймляющих Алеутский глубоководный желоб, и гайотов северной части Императорского хребта (Детройт, Ханзей и Сьюзей). Выявлено наличие мощного «антрацитового» слоя с низким содержанием фосфора, а также установлена благороднометалльная минерализация в корках гайота Детройт. Особенностью строения железомарганцевых корок северных областей является отсутствие «пористого» миоценового слоя, который повсеместно распространен в корках тропических областей Тихого океана. Это указывает на различные условия формирования корок в миоцене в пределах разных широт Тихого океана.

Прежние результаты изучения связи рудных (Mn, Fe, Cu, Co, Ni, Zn) и других химических элементов с аутигенной и аллотигенной составляющими ЖМК в экваториальной Пацифики (Железо-марганцевые..., 1986) получены по устаревшей методике, использующей обработку валовых проб органическими и/или минеральными реагентами, которые приводили к одновременному разрушению как марганцевых, так и железистых минералов, а также экстракции в эти вытяжки легкорастворимых форм элементов карбонатной фазы. Это не позволяло точной оценке спектра и содержания элементов, связанных с оксидами и гидроксидами Mn и Fe – основными сорбентами металлов в водородных ЖМО. В отличие от предшественников, в данной работе использована усовершенствованная методика выделения и углубленного изучения отдельных минеральных компонент ЖМО (Михайлик и др., 2014; 2015; 2017; 2022; 2023).

При однотипном минеральном составе водородных корок (вернадит) тропических и северных широт установлены значительные отличия в концентрации химических элементов, в их валовом и компонентном составе. Проведено доизучение вскрытой в 55-м рейсе НИС «Гломар Челленджер» (Initial reports..., 1977; Karpoff et al., 1980) 8.5 метровой гравийно-щебневой рыхлой толщи ЖМО, которая идентифицирована как новый генетический тип океанских месторождений твердых полезных ископаемых – делювиальная петрогенная железомарганцевая россыпь ближнего сноса (Mikhailik et al., 20196). Морфология фрагментов железомарганцевых корок в северной части Тихого океана указывает на разрушение основных корковых залежей, что при благоприятных ландшафтно-географических условиях может приводить к аккумуляции разрушенного железомарганцевого материала с формированием железомарганцевых океанских россыпей.

Наличие кондиционных по толщине и содержанию рудных элементов железомарганцевых корок в пределах гайотов и разломных зон северной Пацифики увеличивает перспективные площади распространения железомарганцевой минерализации, что может быть основанием для расширения работ по изучению этого вида сырья в пределах северной Пацифики.

Охарактеризованы распространение, геологическое положение, минеральный и химический состав гидрогенных и гидротермальных Fe-Mn корок в окраинно-морских и островодужных бассейнах, прилегающих к российской территории. Выявлены их металлогенетические различия и оценены возможности практического использования. Наблюдения автора показывают, что объемы гидрогенных железомарганцевых корок в дальневосточных окраинных морях и островных дугах могут быть также значительными.

Теоретическая и практическая значимость работы. Результатами данного исследования являются усовершенствованные и аргументированные теоретические положения и методы морских исследований глубоководных твердых полезных ископаемых Мирового океана. Совокупность этих результатов можно квалифицировать как научное направление, связанное с выявлением закономерностей распространения железомарганцевой минерализации в пределах северных областей Тихоокеанского региона, считавшихся ранее малоперспективными. Выполненные работы направлены на решение важной задачи - увеличение минерально-сырьевой базы России и обеспечение технологического суверенитета страны.

Обнаружение на подводных горах и гайотах северной Пацифики кондиционных гидрогенных железомарганцевых корок, по вещественному составу близких КМК гайотов Российского разведочного района в пределах Магеллановых гор, свидетельствует о перспективности международного сегмента северной части Тихого океана на данный вид минерального сырья. Результаты работы являются значимыми для Российской Федерации и могут быть использованы для дальнейшего экономического, социального, а также научного развития страны и Дальневосточного федерального округа в частности. Новые данные о вещественном составе Fe-Mn корок могут быть использованы при отработке промышленной технологии извлечения металлов и оценке перспектив железомарганцевого оруденения в изученных акваториях. Итоги проведенных исследований будут использованы для дополнения существующих представлений о морском железомарганцевом рудогенезе. Автором показано, что формирование валового вещественного состава железомарганцевых корок подводных гор и гайотов открытой части Тихого океана подвержено влиянию вулcano-тектонических активизаций Тихоокеанской плиты и зависит от географического положения подводной структуры, несущей железомарганцевое оруденение.

Методология и методы исследования. Пространственно-временной анализ размещения ЖМО, установление литотипов, минерального состава,

содержания основных металлов и сопутствующих микроэлементов, а также широкое использование определений РЗЭ (редкоземельные элементы и иттрий) используются при расшифровке их генезиса, выявлении источников вещества, механизма формирования рудных корок. Используемый в работе метод последовательного селективного извлечения также продвигает решение общих вопросов генезиса ЖМО и позволяет выявить их специфические свойства, определить факторы и механизм накопления в них ценных высокотехнологичных металлов. Он также может служить основой для разработки оптимальных технологий их извлечения из общей рудной массы. При освоении ЖМО в пределах уже существующих заявочных участков России в Тихом океане метод последовательного селективного извлечения микроэлементов может способствовать оценке качества руд, разработке оптимальных технологий их обогащения и извлечения из них металлов.

Образцы Fe-Mn корок проанализированы на современном оборудовании в Центре коллективного пользования Дальневосточного геологического института ДВО РАН. Из инструментальных методов наиболее широко использованы современные физико-химические методы исследования структуры и состава вещества – рентгеновская дифрактометрия, различные виды спектрометрии (ААС, ИСП-МС, ИК и др.), локального рентгеноспектрального анализа, разнотипной электронной (в том числе, SEM+EDS+WDS; SEM+FIB) и световой микроскопии и т.д. Это обусловило высокую достоверность полученной минералого-геохимической информации, в том числе на микронном уровне.

Особое внимание при диагностике микроэлементного состава анализируемых образцов уделено процедуре определения благородных элементов методами масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, а также атомно-абсорбционным методом с электротермической атомизацией. Трудности, связанные с определением золота в ЖМО, обусловлены, в первую очередь, с его очень низкими концентрациями в большинстве образцов на фоне больших содержаний «матричных» элементов, способных давать интерференции на аналитических сигналах (Berezhnaya, Dubinin, 2017). В данном исследовании анализ выполнен на различных приборах (ИСП-МС и ИСП-АЭС), по усовершенствованным методикам химической подготовки проб для повышения точности определения. Так, для определения золота использовалась Методика № 237-С «Определение золота в горных породах, рудах и продуктах их переработки экстракционно-атомно-абсорбционным методом с органическими сульфидами», модифицированная для анализа ЖМО.

Определение макрокомпонентов, относящихся к стратегическим металлам, проведено методами ААС и ИСП-МС на приборах Shimadzu-6800 и iCap 7600 Duo по наработанным аналитическим схемам, используемым для анализа ЖМО в ЦКП ДВГИ ДВО РАН. Для анализа микроэлементов задействован ИСП-МС метод. Ранее нами были модифицированы существующие методики изучения как валового состава ЖМО, так и их отдельных минеральных компонент (Зарубина и

др., 2014). Используемое оборудование: ИСП-АЭС спектрометр iCAP 6500 Duo (Thermo Scientific, США) и ИСП-МС спектрометр Agilent 7700x (Agilent Technologies, США).

Положения, выносимые на защиту

1. В пределах подводных гор и гайотов северного района дна Тихого океана залегают железомарганцевые корки толщиной более 100 мм, формирование которых осуществлялось за счет гидрогенного источника вещества. Их строение отличается от КМК Российского разведочного района наличием мощного "антрацитового" слоя с низкой концентрацией фосфора и отсутствием «пористого» миоценового слоя. Вариации в концентрации основных рудных элементов в составе корок зависят от интенсивности поставки аллотигенного материала.

2. В гидротермальных железомарганцевых корках большая часть редкоземельных элементов и иттрия содержится в аутигенной железистой составляющей. В корках открытой части северной Пацифики редкоземельные элементы и иттрий сорбируются марганцевыми оксидами и железистыми гидроксидами, а их концентрация зависит от соотношения моно- и бикарбонат ионов в морской воде.

3. Наличие наложенных кайнозойских вулканических конусов и куполов на вершинном плато юрско-меловых гайотов является следствием вулканотектонических активизаций Тихоокеанской плиты, которые нашли свое отражение в вещественном составе железомарганцевых корок, проявившемся в перераспределении кобальта, ванадия и кадмия по минеральным компонентам, а также аномально высокой концентрации ртути и присутствием золота.

4. Формирование железомарганцевых океанских россыпей, наиболее перспективного вида глубоководного твердого полезного ископаемого, а также присутствие мощных (более 100 мм) "антрацитовых" слоев и близость их вещественного состава с кобальтбогатыми железомарганцевыми корками Российского разведочного района (Магеллановы горы, Тихий океан) расширяют перспективы практического использования этого вида минерального сырья в северных областях Тихоокеанского региона.

Апробация работы. Исследования по теме диссертации выполнялись в рамках планов НИР ДВГИ ДВО РАН, проектов ДВО РАН, РФФИ (проекты № 16-35-00005, мол а, 18-05-00436), РНФ (проекты №18-17-00015, 22-27-00079). Основные результаты и защищаемые положения диссертации докладывались автором на российских и международных конференциях, таких как Международная Школа по Морской Геологии (начиная с 2013 года), Underwater Mining Institute (2004, 2005, 2006, 2010), Underwater Mining Conference (2018, 2019), Minerals of the Ocean (2004, 2006, 2014, 2023), а также на многочисленных региональных конференциях, начиная с 2004 года.

Публикации. Основные результаты диссертации опубликованы в 32 статьях, 25 из них включены в Перечень ВАК, 7 публикаций в журналах,

индексируемых в базах данных Web of Science и/или Scopus, а также в более чем 50-ти тезисах докладов различных конференций.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, семи глав и заключения общим объемом 314 стр., 97 рис., 43 табл., списка литературы – 559 наименований.

Основное содержание работы составляют: Глава 1 - Состояние изученности железомарганцевых образований Мирового океана; Глава 2 – Методология и методы изучения железомарганцевых корок; Глава 3 – Железомарганцевые корки дальневосточных окраинных морей; Глава 4 - Железомарганцевые корки высокоширотных областей северной части Тихого океана; Глава 5 – Золото и ртуть в железомарганцевых корках северной Пацифики; Глава 6 - Распределение элементов между основными минеральными компонентами; Глава 7 - Формирование железомарганцевых корок северной Пацифики и перспективы практического использования.

Благодарности. Автор благодарен в первую очередь тем, кто стоял у истоков изучения процессов океанского рудогенеза в ДВГИ ДВО РАН. Это Е.В. Михайлик и Ю.Г. Волохин, которые на протяжении всего времени помогали в изучении вещественного состава и генезиса железомарганцевых корок.

Автор глубоко благодарен академику А.И. Ханчуку за поддержку тематики исследования, а также за ценные советы и наставления, которые позволили изложить полученный уникальный материал.

Плодотворные дискуссии с А.С. Астаховым, Н.В. Астаховой, О.Н. Колесник, А.Н. Деркачевым, П.Я. Тищенко, В.Т. Съединым (ТОИ ДВО РАН); А.В. Дубининым, Г.В. Новиковым, Г.Н. Батуриным (ИО РАН); Г.А. Черкашёвым, С.И. Андреевым, Н.П. Константиновой, Т.Е. Седышевой (ВНИИОкеангеология); М.Е. Мельниковым (АО «Южморгеология»); И.А. Вишневской (ИГМ СО РАН) были необходимым условием формирования собственной научной позиции автора.

За предоставленный каменный материал, который был использован в написании данной работы, автор выражает благодарность В.А Рашидову и Д.П. Савельеву (ИВиС ДВО РАН), которые также принимали участие в обсуждении полученных результатов.

Железомарганцевые корки с РЗ Амлия Рат и Стейлмейт, а также гайотов Детройт, Ханзей и Сьюзей были драгированны в ходе экспедиции нис “Sonne” So249 по проекту “Беринг”, поддержанный ВМБФ Германии.

Автор признателен John Firth и John Stroud (IODP Gulf Coast Repository), а также В.Б. Курносову и О.В. Чудаеву за содействие в получении образцов керна скважин 431 и 431A DSDP.

Автор чрезвычайно признателен всем научным сотрудникам и инженерному составу Центра коллективного пользования ДВГИ ДВО РАН, и, в особенности, М.Г. Блохину, В.В. Иванову, Н.Н. Бариннову, Н.В. Зарубиной, а также Т.М. Михайлик, Ю.М. Ивановой, Н.В. Груде и Н.И. Екимовой за помощь в подготовке графического материала и оформлении текста диссертации и автореферата.

Глава 1. Состояние изученности железомарганцевых образований Мирового океана

Более чем 150-летняя история исследования морских ЖМО позволила выявить их повсеместно в Мировом океане как в пределах стабильных участков литосферных плит, которые были квалифицированы как гидрогенные (источник морская вода) и/или диагенетические (источник поровые воды осадков), так и на их границах, характеризующихся активной геодинамикой, а также в областях внутриплитного вулканизма, где наиболее развиты гидротермальные (источник гидротермальный флюид) разности (Меро, 1969; Vonatti et al., 1972; Скорнякова, Андрущенко, 1976; Меро, 1969; Железомарганцевые ..., 1976, 1986, 1990; Волков, 1977; Металлоносные ..., 1979; Кронен, 1982; Halbach et al., 1982; Dymond et al., 1984; Гурвич, 1998; Мельников, 2005; Базилевская, 2007; Hein et al., 2013 и мн. др).

Большинство работ по изучению ЖМО проводились преимущественно в приэкваториальных районах Мирового океана. В результате изучения их вещественного состава были выявлены аномально высокие содержания Cu, Ni, Zn (в сумме 1.5-2.5%, Андреев, 1994) в ЖМК восточной приэкваториальной зоны Тихого океана, между трансформными разломами Кларион и Клиппертон, а также Со (до 2.9%, Mannheim, 1986) в железомарганцевых корках гайотов Тихого океана. На этих участках океанского дна были оконтурены поля распространения ЖМК и КМК, оценены плотности их залегания и показана экономическая целесообразность сосредоточения геолого-разведочных работ. На основании проведенных работ, нашей стране, решением Подготовительной комиссии ООН от 17.12.1987 г., был выделен участок дна в поле Кларион-Клиппертон для разведки и промышленной эксплуатации ЖМК, (Батурин, 1993; Андреев, 1994), а 10.03.2015 г. был заключен контракт с Международным органом по морскому дну, по которому планировались поисковые работы на КМК и их разработка в пределах западного звена гайотов Магеллановых гор (Контракт..., 2015).

В отличие от ЖМК зоны Кларион-Клиппертон, КМК на гайотах Западной Пацифики содержат гораздо больше Со, платины и редкоземельных элементов (Кобальтбогатые..., 2002; Hein et al., 2013), что рассматривается как их значительное экономическое преимущество перед ЖМК, ввиду высокой ценовой конъюнктуры на эти элементы и резко расширяющиеся сферы их применения. В пределах Российского разведочного района проведено детальное картирование и разведка КМК на Магеллановых горах (Мельников, 2005; Андреев, Бабаева, 2014). Показано, что прогнозные ресурсы КМК там составляют порядка 188.5 млн т сухой руды (Андреев, Черкашев, 2018).

КМК из различных районов Мирового океана отличаются по составу (Батурин, Дубинчук, 2011; Базилевская и др., 2011; Дубинин и др., 2018; 2022; Дубинин, Бережная, 2021; Hein et al., 2012; Zawadzki et al., 2018; Venites et al., 2020; 2023; и мн. др.). Это ставит вопрос о выяснении причин различий в

содержании химических элементов, в т.ч. поиску причин наметившейся металлогенической зональности КМК. Решение этой задачи обычно сводится к поиску источников элементов, выяснению условий и механизма их накопления (Кронен, 1982).

По современным представлениям в океане существуют два основных источника поступления металлов в ЖМО: водородный (обезличенный, т.е. вне связи с какими-либо конкретными источниками) и гидротермальный, а подавляющая часть речных поставок рудных металлов осаждается вблизи берегов вместе с поступающими гидроксидами железа на маргинальных фильтрах. По результатам расчёта массбаланса элементов установлено, что для формирования КМК подводных гор Маркус-Уэйк и концентраций рудных элементов, которые в них установлены, только одного водородного источника не достаточно, даже при их низких скоростях роста. В качестве дополнительного источника металлов было предположено их поступление при гальмиролизе пород дна (Мельников, 2005). Установленные наложенные кайнозойские вулканические купола и конуса на вершинных плато и склонах юрско-меловых гайотов являются результатом вулканотектонических активизаций тихоокеанской плиты (Мельников и др., 2016; Перетяжко и др., 2023). Влияние поствулканической гидротермальной деятельности на формирование состава КМК в пределах отдельных структур (гайотов) ранее не рассматривалось.

Установлено, что основу водородных КМК составляют взаимопрорастающие минералы: оксиды и гидроксиды Mn и Fe, а также в существенном количестве могут присутствовать алюмосиликатная и биогенная составляющие (Железо-марганцевые..., 1986; Батулин, 1993; Кобальтбогатые..., 2002). Эти минеральные компоненты различаются по концентрации и спектру накопленных в них химических элементов. Из анализа работ предшествующих исследователей (Железо-марганцевые..., 1976; 1986; Батулин, 1993; Кобальтбогатые..., 2002 и мн др.) можно заключить, что широко используемые стандартные методы изучения валового минерального и химического состава ЖМО и корреляции элементов (Hein et al., 1985; 1988) недостаточны для выяснения источников металлов и причин обогащения кобальтом, никелем и РЗЭ корок водородного происхождения, формирующихся на подводных горах и гайотах. Продвижением в этом направлении может служить «фракционный» анализ, позволяющий дать количественную оценку вхождения редких и рассеянных элементов в различные минеральные компоненты, что позволит объяснить причины региональных различий состава ЖМО. Для более глубокого понимания генезиса КМК и причин накопления в них редких и редкоземельных элементов необходимо проводить изучение их вещественного состава не только в валовых пробах, но и в отдельных минеральных компонентах, являющихся концентраторами (*или сорбентами*) и накопителями этих элементов.

В настоящее время возрастает интерес к современным гидротермальным железомарганцевым рудам океана, поскольку наблюдение над процессами

рудообразования в естественных условиях позволяют корректировать представления о генезисе древних гидротермальных руд встречаемых на континентах. Исследования гидротермальных ЖМО в островодужных системах и окраинных морях активно стали проводиться с 1982 г. Небольшие глубины их залегания (500-1500 м), высокие содержания марганца (30-60%) при низком - железа (0.01-2%), значительные содержания молибдена (до 2100 г/т) (Moorgby et al., 1984), а также находки Cu (Михайлик и др., 2022) и благородных металлов (Yuasa, Yokota, 1982) привлекают к ним внимание исследователей. Также установлено, что задуговые гидротермальные ЖМО могут содержать до 2.24% Со, находящегося в сорбированном состоянии (Pelletier et al., 2017). Еще одним перспективным объектом являются гидротермально-осадочные ЖМО связанные с внутриплитным базальтоидным вулканизмом (так называемыми «горячими» точками), в которых была обнаружена никелевая специализация (2600 г/т Ni) (Hein et al., 1996).

Таким образом, при изучении морских ЖМО за более, чем полувековой период был накоплен большой фактический материал по экваториальной части Тихого океана, который позволил получить России лицензии на изучение и последующую разработку ЖМО в международных участках дна Пацифики. Но обширные площади дна Тихого океана, особенно его северные области, прилегающие к российской территории, остаются слабо изученными на предмет распространения этого вида минерального сырья и содержания в нем стратегически важных металлов. Количество опубликованных данных по ЖМО Тихого океана, формирующихся севернее 25° с.ш., за исключением работ автора, на сегодняшний момент скудно. Имеется ряд исследований, посвященных вещественному составу железомарганцевых корок северных (van de Fliedrt et al., 2003) и средних широт (Мельников, 1993; Мельников и др., 1993; Karpoff et al., 1977; Hein et al., 2012) Тихого океана, где показано, что по минералогическим характеристикам они имеют отличия от КМК перспективной зоны коркового оруденения (ПЗКО, в англоязычной литературе PCZ – Prime Crust Zone (Hein et al., 2013)) экваториальной части Тихого океана района Магеллановых гор.

С целью восполнения пробела в территориальном изучении железомарганцевой минерализации Тихого океана автором была исследована обширная коллекция образцов железомарганцевых корок северной Пацифики, включающей дальневосточные окраинные моря, с привлечением собственного оригинального сравнительного материала из других районов западной и восточной части Тихого океана (рис. 1).

Глава 2. Методология и методы изучения железомарганцевых корок

Многолетние исследования ЖМО Мирового океана позволили выработать комплексный подход к их изучению. На основе описания текстурных и структурных особенностей ЖМО и их вещественного состава выделяются

литотипы, анализируется их распределение, связь рудных накоплений с определенными тектоническими или вулканическими структурами. Оцениваются масштабы рудоотложения и обстановка, благоприятная для стабильного роста ЖМК или КМК в различных структурах морского дна. Незаменимым методом при этом является геологическое картирование полей ЖМО, проводившееся в различных масштабах с 70-х годов прошлого столетия (Железомарганцевые..., 1976; Мельников, 2005). Устанавливается корреляция с геологическими событиями, влиявшими на поступление рудного вещества и рост корок. Исследование строения корок, определение их возраста и скоростей роста, связь их формирования с топографией дна, гидродинамикой среды, тектоническими и вулканическими событиями позволяют более обосновано подойти к вопросам об их происхождении, а также к выявлению причин накопления в них ценных редких металлов.

В работе широко использовался метод последовательного селективного извлечения химических элементов из ЖМО, впервые применённый при изучении элементного состава образцов ЖМО приэкваториальной Пацифики в конце прошлого столетия (Koschinsky, Halbach, 1995), метод, позволяющий оценить связь рудных металлов, микроэлементов и РЗЭ с основными компонентами, слагающими ЖМО. Он выявляет специфические свойства основных минеральных компонент – концентратов и сорбентов этих элементов, что помогает установить факторы и механизм накопления в ЖМО высокотехнологичных металлов, определяющих металлогеническую специфику железомарганцевых руд. При освоении ЖМО в пределах уже существующих заявочных участков России в Тихом океане, метод последовательного селективного извлечения может способствовать оценке качества руд и разработке оптимальных технологий их обогащения, а также извлечения из них металлов.



Рис. 1. Местоположение изученных железомарганцевых корок и контуры перспективной зоны коркового оруденения (ПЗКО, по Hein et al., 2013)

Начиная с 1970-х годов исследователи железомарганцевых образований Мирового океана широко используют комплекс минералогических и химико-аналитических методов, включающий минераграфические исследования, фазовый рентгеновский анализ, методы электронной микроскопии с микродифракцией и локальным электротондовым анализом, инфракрасную спектроскопию, термографию, а также элементный анализ (Батурин и др., 1989; Ожогина и др., 2004). В данной работе образцы Fe-Mn корок проанализированы на современном оборудовании в Центре коллективного пользования Дальневосточного геологического института ДВО РАН. Из инструментальных методов наиболее широко использованы современные физико-химические методы исследования структуры и состава минерального вещества: рентгеновская дифрактометрия, различные виды спектрометрии (ААС, ИСП-МС, ИК и др.), локальный рентгеноспектральный анализ, разнотипная электронная (в том числе, SEM+EDS+WDS; SEM+FIB) и оптическая микроскопия. Это обусловило высокую достоверность полученной минералого-геохимической информации, в т. ч. на частицах микронной размерности.

Определение макрокомпонентов (Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, P) и стратегически важных рудных металлов (V, Co, Cu, Ni, Pb, Mo, Zn) проведено методами ААС и ИСП-МС на приборах Shimadzu-6800 и iCap 7600 Duo по наработанным аналитическим процедурам, используемым для анализа ЖМО в ЦКП ДВГИ ДВО РАН. Для анализа микроэлементов (Li, Be, Sc, Cr, As, Rb, Sr, Cd, Ba, Cs, Tl, Th, U), редкоземельных элементов и иттрия (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Y, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) задействован ИСП-МС метод. Ранее нами были модифицированы существующие методики изучения как валового состава ЖМО, так и их отдельных минеральных компонент (Зарубина и др., 2014). Используемое оборудование - ИСП-АЭС спектрометр iCAP 6500 Duo (Thermo Scientific, США) и ИСП-МС спектрометр Agilent 7700x (Agilent Technologies, США).

Особое внимание при диагностике микроэлементного состава анализируемых образцов уделено процедуре определения золота и ртути методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, а также атомно-абсорбционным методом с электротермической атомизацией. Трудности, связанные с определением золота, обусловлены, в первую очередь, его очень низкими концентрациями в ЖМО на фоне больших содержаний матричных элементов, способных давать интерференции на аналитических сигналах (Berezhnaya, Dubinin, 2017). В данном исследовании анализ на Au выполнен на различных приборах (ИСП-МС и ИСП-АЭС), по усовершенствованным методикам химической подготовки проб для повышения точности определения. Так, для определения золота использовалась методика № 237-С «Определение золота в горных породах, рудах и продуктах их переработки экстракционно-

атомно-абсорбционным методом с органическими сульфидами», модифицированная для анализа ЖМО.

Процедура извлечения химических элементов, связанных с различными компонентами и минералами в породах и рудах, представляет компонентный анализ, позволяющий установить формы нахождения элементов в тех или иных фракциях породы (Дубинин, Стрекопытов, 2001; Axelsson et al., 2002; Jiang et al., 2011). В данной работе используется методика компонентного анализа ЖМО, основанная на селективном извлечении минеральных составляющих и определении в них содержаний матричных, редких и редкоземельных элементов методами ИСП-АЭС и ИСП-МС, позволяющая определять малые количества микроэлементов в основных компонентах Fe-Mn руд (Иванова, Зарубина, 2015). Метод последовательного селективного извлечения позволяет установить связь рудных и редкоземельных элементов с основными минеральными компонентами ЖМО: биогенной кальциевой (I), марганцевой оксидной (II), железистой гидроксидной (III) и остаточной алюмосиликатной (IV). Выделение этих компонентов (*или фракций*) производилось путём последовательного растворения проб ЖМО с использованием специальных растворителей (Koschinsky, Halbach, 1995; Михайлик и др., 2017).

Первая обработка проб (стадия 1) ацетатным буфером (CH_3COOH 1N + $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 1N, pH=5) производится в течение 5 часов при комнатной температуре при соотношении навеска/реагент 1:50. Этим достигается извлечение карбоната кальция и связанных с ним элементов и сорбированных ионов. Полученный раствор отфильтровывается, а фильтрат минерализуется в микроволновой печи с использованием концентрированной HNO_3 и в дальнейшем анализируется на содержащиеся в нём элементы. Отфильтрованный остаток промывается деионизированной водой и после сушки подвергается дальнейшей обработке.

Стадия 2 заключается в извлечении Mn и связанных с ним элементов. После извлечения карбонатной составляющей проба выдерживалась в 0.1M растворе гидроксилamina (pH=2) в течение 24 часов при комнатной температуре, при соотношении навеска/реагент 1:100 (или 1:50, при содержании Fe в валовой пробе < 10%). Полученный раствор фильтруется, а гидроксилamin разлагается при нагревании в концентрированной HNO_3 . Фильтрат упаривается, а осадок растворяется в 2% HNO_3 . Для оптимизации условий извлечения Mn концентрация гидроксилamina была увеличена до 0.5M, как предложено в работе (Железо-марганцевые..., 1986). Полученный раствор снова отфильтровывается, а гидроксилamin разлагали концентрированной HNO_3 и HCl при нагревании. Раствор упаривается, а полученный осадок растворяется в 2% HNO_3 .

На 3-й стадии выделяются гидроксиды железа. Остаток пробы после 2-й вытяжки промывается, высушивается и подвергается последующему

выщелачиванию. Навеску выдерживают в смеси 0.2М щавелевой кислоты и оксалата аммония ($pH=3.5$) в соотношении навеска/реагент 1г:350мл в течение 12 часов при комнатной температуре. Полученный фильтрат выпаривался до влажных солей и обрабатывался концентрированной HNO_3 и $HClO_4$ для разрушения органической матрицы. Полученный осадок растворяли в 2% HNO_3 , а раствор анализировали методами ИСП-АЭС и ИСП-МС.

4-я стадия заключается в подготовке к анализу алюмосиликатной компоненты, оставшейся на фильтре после предыдущих трёх обработок. Остаток пробы вместе с фильтром озолялся при температуре $600^{\circ}C$ в муфельной печи, а затем растворялся в тefлоновом бьюксе в смеси кислот HF , HNO_3 , $HClO_4$ при нагревании. Высушенный до влажных солей остаток растворялся в 2% HNO_3 и анализировался методами ИСП-АЭС и ИСП-МС.

После определения содержания химических элементов в каждой из четырех выделенных компонент пробы их суммарное содержание сравнивалось с содержанием элементов в валовых пробах ЖМО. Расхождения не превышали 10%, что свидетельствует о почти полном извлечении химических элементов из минеральных составляющих ЖМО (Зарубина и др., 2014). Корректность данной методики подтверждалась рентгеноструктурным анализом проб после каждой обработки вещества реактивом (Иванова и др., 2019).

Глава 3. Железомарганцевые корки дальневосточных окраинных морей

Изучение ЖМО и в частности железомарганцевых корок в дальневосточных морях России началось с 70-х годов прошлого столетия, результаты которого изложены в многочисленных работах (Грамм-Осипов, 1975; Пущин и др., 1975; Орлов, 1982; Гавриленко, Храмов, 1986; Штеренберг и др., 1984; 1986; 1987; Скорнякова и др., 1987; Успенская и др., 1989; Бондаренко и др., 1994; Деркачев и др., 2002; Рашидов, Бондаренко, 2003; Астахова, Введенская, 2003, Аникеева и др., 2005; Астахова, Саттарова, 2005; Астахова, 2007; 2009; 2021; Дубинин и др., 2008; Аникеева и др., 2008; Михайлик, 2009; Михайлик и др., 2009; 2011; 2012; 2014; 2015; 2017; 2021; 2022; 2023; Астахова и др., 2010; 2014; 2015; 2019; Астахова, Лопатников, 2016; Батулин, 2012; Батулин и др., 2010; 2012; Колесник, 2018; Колесник и др., 2023; 2024; Иванова и др., 2019; Волохин и др., 2020; Glasby et al., 2006 и др.).

Наиболее изученными в вопросе железомарганцевой минерализации являются Японское и Охотское моря, а Берингово исследовано значительно слабее.

В дальневосточных окраинных морях железомарганцевые корки приурочены к вершинным областям подводных вулканов, гор и возвышенностей, располагающихся в пределах глубоководных котловин, островных дуг, континентальных склонов и хребтов.

Исходя из частоты встречаемости железомарганцевых корок в окраинных морях Дальнего Востока России следует, что площадная распространенность этих образований более значительна, чем это предполагалось ранее.

Морфология и внутренне строение железомарганцевых корок окраинных морей разнообразны, что отличает их от хорошо изученных КМК экваториальной части Тихого океана, которые характеризуются выдержанным единообразным строением на огромных площадях тропической Пацифики.

Наиболее мощные и близкие по строению к КМК железомарганцевые корки отмечаются только в Охотском море. Они распространены как в центральной части моря, так и в пределах Курильской островной дуги (КОД).

Железомарганцевые корки Японского, Охотского и Берингова морей можно разделить на две группы. Первая – это массивные (рис. 2а), брекчированные (рис. 2б) или крупнослоистые (рис. 2в) образования, имеющие разнообразную окраску и приуроченные только к вулканическим поднятиям. Вторая группа включает в себя тонкослоистые образования (рис. 2г), относительно выдержанные по цвету, в основном коричневых оттенков. Они могут встречаться как на вулканических, так и не вулканических (тектонических) поднятиях.

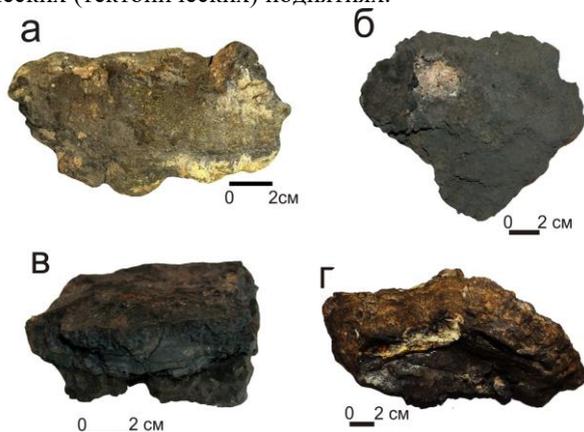


Рис. 2. Образцы железомарганцевых корок дальневосточных окраинных морей: а – вулк. Макарова, КОД; б, в – вулк. Беляевского, Японское море; г – хр. Зонне, Охотское море.

Образования первой группы характеризуются чешуйчатой (лезвиеподобной), коломорфной структурой, а второй – глобулярной, глобулярно-столбчатой, а также сетчатой. Структуры первой группы отмечаются в ЖМО, сформированных под влиянием гидротермальных растворов, а источником вещества второй группы служила морская вода (гидрогенные).

Марганцевые минералы в железомарганцевых корках вулкана Беляевского (Японское море) более разнообразны, чем считалось ранее. Кроме установленных вернадита, бёрнессита и тодорокита (Штеренберг и др., 1986; Горшков и др., 1992), манганита и пирролизита (Mikhailik, 2007; Михайлик и др., 2014) присутствуют манганозит, квенселит, тунгомелан, манганотанталит. Список аксессуарных минералов, кроме ранее отмеченных самородного серебра, сфалерита, халькопирита, пентландита и интерметаллидов Cu-Zn, Cu-Sn и W-Ti-Co (Астахова и др., 2010), может быть дополнен пиритом, пирротинном, галенитом, бадделейтом, церианитом, природной латунью (Cu_5Zn_3) и медистым золотом (Волохин и др., 2020).

В изученных корках, наряду с минералами, образующимися в окислительных (пирролизит, вернадит) и переходных к восстановительным (манганит) условиях, присутствуют кристаллизующиеся в восстановительной среде (родохрозит, сульфиды, интерметаллиды, самородные элементы). Причиной их формирования могут быть геохимические неоднородности микросреды и различия физико-химических условий кристаллизации минералов в диагенезе. Брекчиевое строение нижних слоев корок дает основание полагать возможный вынос при извержениях обломков и существенные физико-химические и термодинамические различия процессов минералообразования для обломков и марганцевого цемента.

Приведенные данные указывают на то, что формирование этих двух групп железомарганцевых корок происходило при разных процессах. Наличие признаков двух групп в одном образце свидетельствует в пользу смешанного источника вещества и указывает на этапность (цикличность) рудообразования.

Исходя из вышесказанного, можно заключить, что по большей части железомарганцевые корки встречены на подводных структурах вулканического происхождения, но также могут залегать и на тектонических поднятиях. В настоящее время объемы гидрогенных, наиболее богатых металлами корок в окраинных морях не известны.

В островодужных корках смесь вернадита с 7\AA (бёрнесситом) и 10\AA (тодорокитом, асболоном, бузеритом I и др.) марганцевыми минералами указывает на различные источники поступления металлов, как это было показано для гидротермальных корок Японского моря (Волохин и др., 2020). В периоды затишья поствулканической деятельности гидротермальный источник металлов корок вполне мог смениться гидрогенным (Михайлик и др., 2014, Hein et al., 2005). Соотношение и масштабы поступления марганца из этих источников полностью не оценены. Отметим, что толстые (до 150 мм) гидрогенные железомарганцевые корки вернадитового состава были ранее установлены в центральной части Охотского моря (Михайлик и др., 2009).

Присутствие высоких концентраций галлия (Михайлик и др., 2011; 2015), меди (Михайлик и др., 2022), никеля (Иванова и др., 2019) и цинка (Михайлик и др., 2023) в железомарганцевых корках Японского моря, Курильской, а также Алеутской островных дуг свидетельствует в пользу наличия глубоководных полиметаллических сульфидов в пределах этих структур. Тем более, что геологическая обстановка в районе вулканов КОД близка таковой поля Санрайз (Sunrise) в Идзу-Бонинской островной дуге (Iizasa et al., 1999), где открыты полиметаллические сульфидные руды, содержащие, в среднем, 21.9% цинка (Андреев, 2014; Fuchs et al., 2019).

Глава 4. Железомарганцевые корки высокоширотных областей северной части Тихого океана

Железомарганцевые корки северной Пацифики встречаются как на гайотах, так и склонах разломных зон (P3). Их толщина нередко превышает 100 мм, а «антрацитовых» слоёв может достигать 102 мм на гайоте Детройт, и 53 мм на гайоте Ханзей (рис. 3) (Михайлик и др., 2014). В последнем случае корка поднята без субстрата и представляет неполную толщину её «антрацитового» слоя. В северных корках отсутствуют «пористый» (слой П) и «реликтовый» (слой «R») слои, которые повсеместно распространены в образцах КМК тропических гайотов (Мельников, 2005).

Основным минералом железомарганцевых корок гайотов Императорского хребта, а также разломных зон, является вернадит. Он определен во всех образцах, за исключением верхних слоев двух корок (DR59-10 и DR59-11) разломной зоны Стейлмейт, в которых установлено наибольшее количество алюмосиликатной примеси. Также установлено присутствие 10\AA манганата в корке гайота Детройт (образец D13) (Михайлик и др., 2014), и P3 Рат (образец DR23-5) (Михайлик и др., 2023).

Отличительной особенностью «антрацитового» слоя гидrogenных железомарганцевых корок гайотов приэкваториальной области Тихого океана является наличие в его составе фосфатов (франколит) в виде прожилков и интерстиций (Мельников, 2005). Однако корки северной Пацифики практически не содержат фосфатов. Франколит в железомарганцевых корках Императорского хребта был установлен только на гайоте Детройт, в самой нижней части «антрацитового» слоя (Михайлик и др., 2014).

Корки разломных зон и гайотов северной Пацифики имеют высокие содержания кремния (4.24-23.1%) и алюминия (0.77-5.38%), обусловленные присутствием как алюмосиликатной примеси, так и микроорганизмов с кремниевым скелетом (Михайлик и др., 2023). Содержания кальция умеренные (1.70-2.26%). Суммарное количество железа и марганца находится в пределах 16.5 - 44.6%, при вариации Fe от 11.1 до 22.5%, а Mn от 3.87 до 22.4%. В пересчете на

сухой материал суммарное содержание Fe и Mn может достигать 57-58 вес.% (например, в корке DR57-9/2). Наиболее высокая концентрация кремния 21.5 и 23.1% установлена для образцов DR59-10/1 и DR59-11/1, соответственно. Это обусловлено значительной примесью аморфного биокремнезема, преимущественно диатомей, и алюмосиликатного аллотигенного материала, поскольку в этих же пробах максимальны содержания алюминия (5.38 и 4.63%) и титана (от 0.37 до 1.14%), соответственно. Все образцы высокоширотных корок открытой части северной Пацифики характеризуются невысоким содержанием фосфора (<0.36%), с минимумом в «антрацитовых» корках DR57-9/1 (0.12%) и DR23-5 (0.16%).

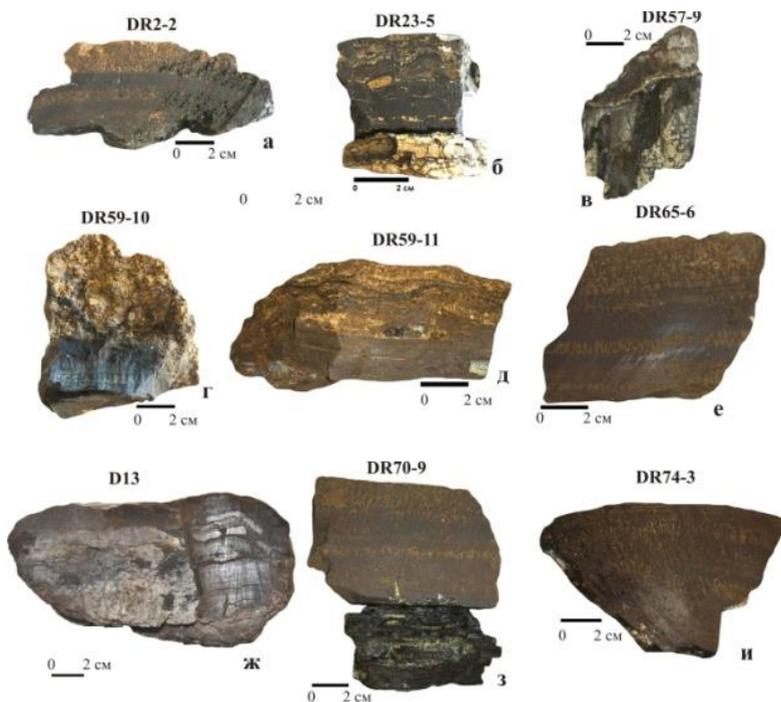


Рис. 3. Образцы железомарганцевых корок открытой части северной Пацифики: а – РЗ Амлия; б – РЗ Рат; в,г,д – РЗ Стейлмейт; е,ж – гайот Детройт; з – гайот Ханзей; и – гайот Сьюзей.

Количество Со в корках открытой северной части Тихого океана изменяется в широких пределах от 404 до 4228 г/т. Высокие его содержания (более 2000 г/т) установлены в черных «антрацитовых» слоях разломной зоны Стейлмейт (DR57-9/2, 2829 г/т) и гайота Ханзей (DR70-9/2 – 2490 г/т), а также

в темно-коричневых железомарганцевых прослоях в образце из РЗ Амлия (DR2-2 – 2892 г/т), и, более того, концентрациями $Co > 2000$ г/т характеризуются все пробы корки D13, за исключением самого нижнего слоя.

Содержание Ni в изученных образцах варьирует от 226 до 4293 г/т. Самые его низкие концентрации установлены в молодых слоях корок с большим количеством аллотигенной примеси, а максимальные – в «антрацитовых» корках, которые также содержат и наибольшее количество Cu (до 2596 г/т) и Zn (724 г/т). Установлено, что нижние слои корок больше обогащены цинком, чем верхние. Содержание Pb варьирует в пределах 237-1692 г/т, с максимумом в «антрацитовом» слое корки гайота Ханзей (DR70-9/2, Pb = 1903 г/т). Высокие содержания Mo и V, как и других рудных элементов, отмечается в «антрацитовых» слоях и составляют максимум 986 и 815 г/т, соответственно.

Доказано, что в зависимости от глубины водной толщи формируются индивидуальные признаки генотипа ЖМО с присущими геохимическими характеристиками (Андреев, 1994). Изученные нами высокоширотные ЖМО Пацифики не в полном объеме подчиняются законам вертикальной гидрохимической стратификации водной толщи, разработанной для приэкваториальной части Тихого океана. Неизменным остается уменьшение концентрации кобальта с глубиной, а увеличение содержание меди и никеля на больших глубинах в данном регионе Пацифики по данным химического состава железомарганцевых корок не прослеживается.

Суммарное количество РЗЭ в гидрогенных корках северной Пацифики находится в пределах от 518 до 4125 г/т. Наибольшая сумма РЗЭ, для корок установлена в образцах субтропических областей, где она в среднем составляет 5100 г/т, (Hein et al., 2012), а в районе ПЗКО она равна в среднем 2232 г/т (Hein et al., 2013). Наименьшее среднее значение Σ РЗЭ выявлено в арктических корках (1811 г/т), однако и здесь встречается довольно высокое значение суммы РЗЭ, составляющее 3927 г/т (Hein et al., 2017).

Графическая демонстрация результатов (рис. 4) показывает единый состав РЗЭ всех образцов с характерной для гидрогенных образований положительной цериевой и отрицательной иттриевой аномалий (Дубинин 2006; Bau et al., 2014). Исключение составляет образец с высокой концентрацией фосфора (D13-7; P = 2.25%), в котором эти аномалии имеют противоположные значения (рис. 4).

Отрицательная Се аномалия является показателем восстановительных условий и наблюдается как в диагенетических, так и в гидротермальных ЖМО (Bau et al., 2014). Отрицательная цериевая и положительная иттриевая аномалии в образце D13-7 объясняются участием гидротермальной поставки вещества и восстановительными условиями отложения. Это хорошо видно на рис. 5, где на классификационных диаграммах (Bau et al., 2014) данный образец попадает в поле гидротермальных образований (рис. 5б).

Образец D13-7 обогащен PЗЭ по сравнению с гидротермальными ЖМО, а концентрация неодима в нем достигает 386 г/т. На диаграмме зависимости цериевой аномалии от содержания Nd (рис. 5а) он располагается ниже гидrogenных ЖМО, ближе к полю корок смешанного генезиса. Фосфатизированные слои (слой I-1, P – 3.02%; слой I-2, P – 4.25%, Мельников, Плетнев, 2009) КМК Магеллановых гор уверенно располагаются в поле гидrogenных образований. Однако в данном образце сумма PЗЭ составляет 2542 г/т, что даже выше средних показателей гидrogenных корок ПЗКО, и тем более не является признаком гидротермальных ЖМО, в которых их общее количество не превышает 100 г/т (Дубинин, 2006). Подобное было отмечено в гидротермально-гидrogenных железомарганцевых корках Центрально-Индийского хребта, где отрицательная цериевая аномалия связывается с гидротермальным источником вещества (Kuhn et al., 1998). Таким образом, можно предположить, что нижний слой образца D13 был подвергнут гидротермальной проработке, в результате которой произошло изменение состава PЗЭ с формированием отрицательной цериевой аномалии. Вышележащие слои D13-6 и D13-5 имеют в своем составе высокие значения цериевых аномалий, которые равны 3.56 и 3.06, соответственно.

Гидrogenные железомарганцевые корки тропических, субтропических и северных областей Тихого океана, а также Арктики имеют близкое распределение нормализованных по сланцу PЗЭ. Однако, существуют некоторые различия. Корки субтропических областей в большей степени обогащены церием (среднее $Ce/Ce^* = 3.32$ по (Hein et al., 2012)) по сравнению с другими регионами Тихого океана. Минимальное фракционирование церия наблюдается в северной Пацифике (среднее $Ce/Ce^* = 1.84$ (Hein et al., 2017)), что может быть отражением дефицита этого элемента в морской воде в данном регионе. Эти акватории обогащены взвешенным пелитовым и тонкообломочным терригенным веществом (Лисицын, 1994), обладающим значительной сорбционной ёмкостью (Дубинин, 2006, Sorpin et al., 2002), которая может дополнительно извлекать растворенный церий. Показано, что в корках северной Пацифики до 25% PЗЭ (состав которых характеризуется положительной аномалией Ce) связаны с пелитовой составляющей (Ханчук и др., 2015), а доля церия во взвешенном веществе может достигать 31% (Alibo, Nozaki, 1999).

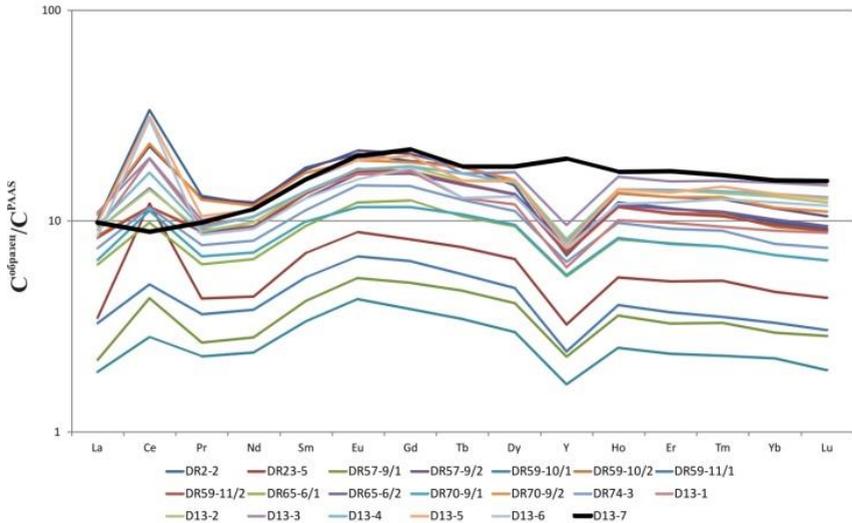


Рис. 4. Распределение нормализованных на сланец (PAAS) составов редкоземельных элементов и иттрия в железомарганцевых корках северной части Тихого океана.

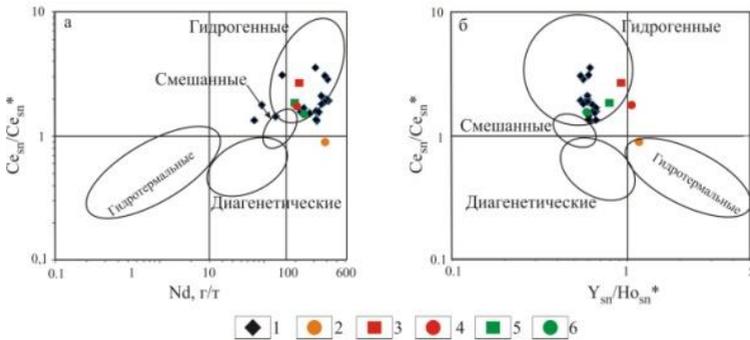


Рис. 5. Классификационные диаграммы отношения величин цериевой аномалии к содержанию Nd (а) и к величине отношения сланец (PAAS) нормализованных Y и Ho в железомарганцевых корках северной Пацифики в сравнении с отдельными слоями КМК Магеллановых гор (Мельников, Плетнев, 2009). 1 – железомарганцевые корки северной Пацифики (данные табл 4.1, 4.2); 2 – Образец D13-7 с содержанием P – 2.25%; 3 – слой I-1; 4 – слой I-2; 5 – слой II; 6 – слой III.

Для гидрогенных морских ЖМО величина иттриевой аномалии, выраженная отношением Y_{sn}/Ho_{sn} , изменяется в пределах 0.61-0.91 (Bau et al., 2014). В корках Магеллановых гор «пористый» (слой II) и «буроугольный» (слой III) имеют самые низкие значения отношения Y_{sn}/Ho_{sn} , равные 0.78 и 0.58, соответственно, а

фосфатизированные нижние слои корок более высокие ($Y_{sn}/Ho_{sn} = 0.95$, в слое I-1, и 1.05, в слое I-2) (Мельников, Плетнев, 2009). Для большинства гидrogenных корок северной Пацифики значение этого показателя вполне укладывается в эти пределы, но в «антрацитовых» слоях этот показатель намного ниже ($Y_{sn}/Ho_{sn} = 0.54-0.59$). Исключение составляют нижние слои корки D13 с гайота Детройт, где $Y_{sn}/Ho_{sn} = 1.15$. Пониженное значение отношения Y_{sn}/Ho_{sn} в корках может быть связано с более интенсивным фракционированием Ho и Y в водах северной Пацифики вследствие преимущественного осаждения Ho на взвешенные частицы Fe-Mn-оксигидроксидов, что вызывается меньшей устойчивостью комплексных соединений Ho в морской воде в сравнении с соединениями Y (Дубинин, 2006; Константинова и др., 2021; Bau et al., 1995). В гидротермальных ЖМО отношение Y_{sn}/Ho_{sn} обычно > 1 (Bau et al., 2014). В фосфатизированных нижних слойках образца D13 значения Y_{sn}/Ho_{sn} изменяются от 1.06 до 1.35, что свидетельствует о гидротермальном участии.

Положительная европиевая аномалия ($Eu/Eu^* > 1$) в ЖМО считается признаком гидротермального участия (Дубинин, 2006; Bau 1991; Bau et al., 2014). Средние величины этой аномалии для корок тропической и субтропической областей Тихого океана составляют 1.05 (Hein et al., 2013) и 1.03 (Hein et al., 2012), соответственно. В корках Магеллановых гор величина европиевой аномалии изменяется от 0.88 до 0.98 (Мельников, Плетнев, 200), что указывает на квазисланцевое распределение европия и фактическое отсутствие его фракционирования относительно соседних РЗЭ. В корках северной Пацифики, состав РЗЭ отличается более высоким средним значением европиевой аномалии, которая находится в пределах 1.03 – 1.19 (с высоким средним значением $Eu/Eu^* = 1.11$). В гидrogenных корках центральной части Охотского моря величина Eu/Eu^* составляет в среднем 1.21 (Михайлик и др., 2009). Причиной столь высоких значений Eu/Eu^* могут быть восстановительные (*анаэробные*) условия среды диагенеза морских осадков и повышенные температуры растворов (гидротермальное влияние) (Sverjensky, 1984; Freslon et al., 2014). Воды северной Пацифики благоприятны для создания восстановительной среды диагенеза осадков в силу интенсивного поступления на дно органического вещества (ОВ), которым они богаты. Данные по распределению лантана свидетельствуют о значительном микробальном участии в росте гидrogenных корок северной Пацифики.

Проведенные исследования железомарганцевых корок северной части Тихого океана позволили сделать следующие выводы.

В северной части Тихого океана распространены гидrogenные корки значительной толщины с повышенными содержаниями стратегических элементов. По концентрации кобальта часть изученных слоёв (преимущественно «буроугольные» с большим количеством аллотигенного вещества) гидrogenных

корок северной Пацифики не соответствуют кобальтбогатому типу, распространенному в ПЗКО. Однако в данном регионе, по-видимому, широко распространен «антрацитовый» слой, который характеризуется большой толщиной (до 102 мм), содержанием $Co > 0.2\%$, а $P < 0.4\%$. Это позволяет рассматривать железомарганцевые корки северной Пацифики как экономически значимые. Строение и состав гидрогенных корок северной Пацифики и тропических широт существенно различны. В корках северных областей отсутствует «пористый» и «реликтовый» слои, распространенные в корках тропических широт (Мельников, 2005). Значительные отличия наблюдаются в содержании и спектре накопленных в корках рудных и редкоземельных элементов.

Морфология и текстурные особенности изученных корок северной Пацифики свидетельствуют о неоднократно проявившихся эпизодах разрушения первичных залежей корок на подводных горах, их фрагментации, приводившей как к разубоживанию первичных Fe-Mn накоплений, так и к их концентрации, формированию рудных залежей.

В настоящее время известны примеры разрушения железомарганцевых образований в пределах гайотов Императорского хребта с формированием особого вида твердых полезных ископаемых (ТПИ) – океанская железомарганцевая россыпь (Mikhailik et al., 2019). По экономическим показателям это наиболее перспективный вид глубоководного ТПИ в виду того, что на небольшой площади аккумулирована рыхлая мощная (до 8.5 м) толща обломков ЖМО в пределах гайота Йомей (Императорский хребет) (Kargoff et al., 1980). Поэтому обнаружение обломков ЖМО разной размерности в пределах гайотов и разломных зон северной Пацифики может свидетельствовать в пользу обширного распространения железомарганцевых россыпей в пределах данного района морского дна, которые, по-видимому, являются региональной особенностью морского железомарганцевого рудогенеза.

Глава 5. Золото и ртуть в железомарганцевых корках северной Пацифики

Золотая минерализация. При электронно-микроскопическом изучении КМК D13 гайота Детройт было обнаружено скопление золотых пластинок общей протяженностью 680 мкм (рис.6) (Михайлик и др., 2013; 2014). Пластинки концентрируются в центральной части КМК на размытой поверхности, приуроченной к границе среднего и позднего миоцена (Михайлик и др., 2013; 2014). Морфология поверхности золотин демонстрирует колломорфно-ячеистое строение, по существу, представляющее реплику Fe-Mn рудных слоев. Среднее содержание золота в корке гайота Детройт составляет 88 мг/т, что значительно превышает концентрации, установленные в КМК других подводных гор.

Содержание Au возрастает от основания к середине корки (от 50 до 100 мг/т), а в верхней части образца варьирует от 90 до 110 мг/т. Это позволяет предположить дополнительный привнос золота в верхние слои КМК, увеличившее более чем вдвое его концентрацию относительно фонового.

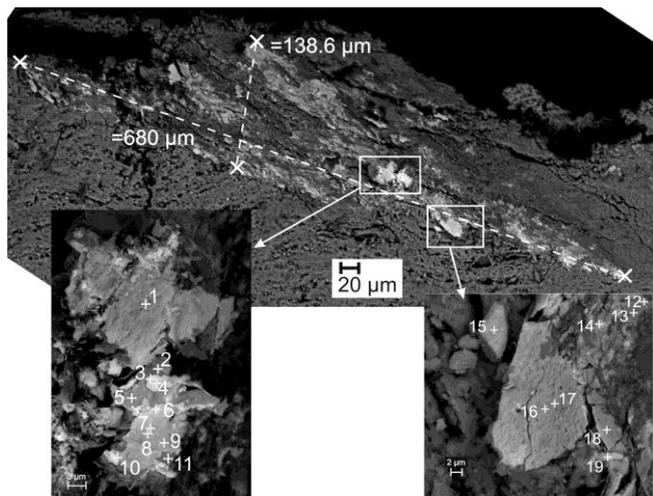


Рис. 6. Клиновидное скопление частиц золота на размытой поверхности среднего прослоя «антрацитового» слоя КМК гайота Детройт, образец D13 (в отраженных электронах). На вставках – колуморфно-яиченная поверхность пластинок золота. На правой вставке вверх – частица в “рубашке” органического вещества (спектр 15). (+) – местоположение спектра и его номер см. в полном тексте диссертации.

Похожее зерно золота, размером до 15 мкм (рис. 7а.), было обнаружено на границе слоев II и III в плиоцен-четвертичной Fe-Mn корке гайота Зубова в приэкваториальной Пацифике (Mikhailik et al., 2021). Содержание Au в пробе этой корки составляет 1390 мг/т, что на сегодняшний день является одной из максимально известных концентраций этого металла в морских ЖМО (Mikhailik et al. 2021). Морфология поверхности также не несёт следов волочения. Максимально крупное зерно (60 мкм) золота найдено в алевроаргиллитовом субстрате корки DR92-11 с подводной горы “Медведь Гамми” (“Gummi Bear”) (рис. 7б) (Иванов и др., 2021). Это зерно имеет окатанную форму (рис. 7б), а на его поверхности отмечены следы волочения и перемещения (Mikhailik et al., 2021).

В гидрогенных Fe-Mn корках юго-западной Пацифики также отмечены частицы самородного золота, размером до 10 мкм, как в веществе самой

железомарганцевой корки, так и в подстилающем вулканическом субстрате (Bolton et al., 1986).

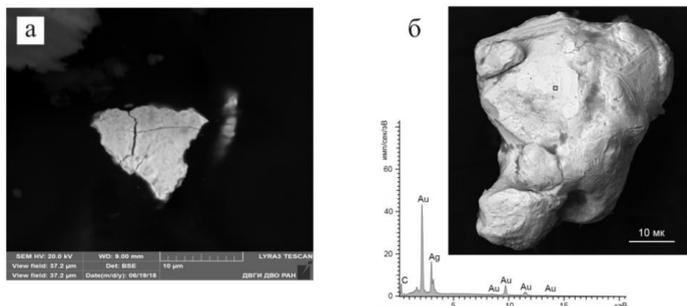


Рис. 7. Зерна золота в железомарганцевых корках: а - гайота Зубова (Маршалловы острова); б - подводная гора «Медведь Гамми» (Mikhailik et al., 2021).

В гидротермальных Fe-Mn корках тоже установлены частицы золота (Волохин и др., 2020). Особенностью найденных зерен золота в железомарганцевых корках гидрогенного и гидротермального генезиса является их трехкомпонентный состав системы Ag-Au-Cu (табл. 1).

Результаты большого числа экспериментов по участию микроорганизмов (бактерий, микроводорослей, микромицет, дрожжей и др.) в самороднометальном минерогенезе в различных средах (Reith et al., 2006; Shuster et al., 2018) позволяют предполагать ключевую роль биогеохимических процессов в образовании значительной массы аксессуарных минералов, в т.ч. благородных металлов и их элементов спутников.

Приток тепла и вещества в придонную часть гидросферы благоприятствовал росту количества и разнообразию микроорганизмов вблизи выходов гидротерм. Клетки микробов обладают высоким потенциалом извлекать из растворов ионы благородных и других металлов, примембранно их сорбируя и/или аккумулируя внутриклеточно (Павлова и др., 2019). При последующих стадиях восстановления адсорбированных ионов до нулевого заряда происходит самоорганизация обособлений: малые (моно- или полиэлементные) металлокластеры переходят в наноразмерные твердые частицы (коллоидно-дисперсные или субмикроскопические), а затем, вследствие собирательной кристаллизации, в микроразмерные, в том числе многокомпонентные, массивные зерна (Иванов и др., 2021).

Полученные данные показывают, что самородное золото в КМК иногда концентрируется в виде значительного скопления частиц, угловатая и пластинчатая форма которых свидетельствует об их инситу образовании. В

субстрате некоторых корок встречаются крупные сглаженные зерна с признаками окатанности и перемещения. Причиной золотой минерализации Fe-Mn корок предполагается поставка золота гидротермальными растворами в периоды вулканотектонических активизаций тихоокеанской плиты и сопутствующие биохимические процессы его осаждения при активном участии донных микроорганизмов.

Таблица. 1. Химический состав минералов золота в Fe-Mn-корках, по результатам микрорентгеноспектрального анализа (мас.%)

№	Ag	Au	Cu	Сумма
1	6.3	64.2	29.5	100
2	23.2	10.6	66.2	100
3	-	100	-	100
4	37.8	62.2	-	100
5	8.1	70.4	21.2	99.7

Примечание. 1 – гайот Детройт, интервал 58-103 мм; 2 – гайот Детройт, интервал 38-58 мм (Mikhailik et al., 2021); 3 – гайот Зубова, слой III (Mikhailik et al., 2021); 4 – подводная гора «Медведь Гамми» (Иванов и др., 2021); 5 – подводный вулкан Беляевского (Волохин и др., 2020). 1-4 – результаты приведены после исключения примесей матричных компонентов.

Геохимия ртути в железомарганцевых корках. Предполагается, что в накоплении ртути в океане ведущую роль играет органическое вещество (Fitzgerald et al., 1984; Mason, Fitzgerald, 1996; Ehrlich, Newman, 2009; Tseng et al., 2013). Основным концентратором ртути в осадочном слое земной коры являются осадочные отложения, содержащие повышенное количество биогенного углерода (Ehrlich, Newman, 2009; Kita et al., 2013). Считается, что миграция природной ртути напрямую зависит от климатических изменений (Krabbenhoft, Sunderland, 2013), и в эпохи потепления ртуть может поступать из зон вечной мерзлоты (Selin, 2009) в тропические области (Sonke, Heimbürger, 2012). Наиболее высокие концентрации Hg (> 1000 мг/т, максимум - 9892 мг/т) (Hein et al., 2005) установлены в морских ЖМО, образование которых связано с разгрузкой подводных гидротерм, которые могут проявляться в различных геодинамических обстановках (Toth, 1980; Озерова, 1986; Михайлик и др., 2012).

Содержание ртути в ЖМО С-3 Пацифики варьирует в широких пределах, от 26 до 2400 г/т (Батурин и др., 2012; Михайлик и др., 2012). Корки Курильской островной дуги содержат ртуть в количестве от 490 до 2400 мг/т (Батурин и др., 2012), что сопоставимо с её содержанием в гидротермальных корках Японского моря (445-1860 мг/т) (Михайлик и др., 2012). В гидrogenных КМК экваториальных гайотов ртуть находится в значительно меньшем количестве, от 53 до 148 г/т, с несколько повышенным содержанием в фосфатизированных слоях, которые, по мнению М.Е. Мельникова (2005), могли формироваться при участии

гидротерм. В обломках корок гайота Йомей (скв. 431 DSDP), количество ртути столь же незначительно (25-146 мг/т) (Михайлик и др., 2012). В гидrogenных КМК гайота Детройт содержится от 49 до 127 мг/т Hg. Здесь максимальное количество установлено в слое, который по данным автора (Михайлик и др., 2014) был максимально подвержен гидротермальной проработке. Однако гидrogenные Fe-Mn корки трого Кашеварова в Охотском море содержат ртуть в повышенном количестве, характерном для гидротермальных образований (Михайлик и др., 2009). Здесь содержание Hg составляет 178-350 мг/т (Михайлик и др., 2012), хотя гидротермальная деятельность в этом районе не установлена. Более того, в котловине Дерюгина, где предполагается современная активная флюиодинамика (Астахов и др., 2007), ЖМО представленные тонкими корочками на галечном материале ледового разноса, содержат ртуть в количестве (42 мг/т) втрое меньше, чем вмещающие осадки (Михайлик и др., 2012).

Исключительный случай обогащения ртутью представляют Fe-Mn корочка (2 мм) со склона молодого вулканического конуса на гайоте Сет (станция В13-1) системы подводных гор Маркус-Уэйк. Начало отложения Fe-Mn оксидов началось около 3.51 млн лет назад (Михайлик и др., 2018) в этап завершения плиоценовой вулкано-тектонической активизации (6-3 млн лет по Kennett et al., 1977). В это время произошло внедрение магматического тела (Долгаль и др., 2015) в мощную (до 1000 м) карбонатную «шапку» гайота Сет (Hein et al., 1997). В результате, произошла активизация старых и образование новых разломов, по которым низкодебетными гидротермальными растворами ртуть поставлялась в придонную воду. Здесь, содержание Hg в железомарганцевой корке составляет 4120 мг/т (Михайлик и др., 2018). Исследования в сканирующем электронном микроскопе не выявили собственных минеральных форм ртути, а метод термического разделения показал отсутствие свободной ртути (Hg^0), температура перехода которой в газообразное состояние составляет 150-160°C (Таусон и др., 1995). Пики адсорбции, связанные с переходом ртути в газообразное состояние были зафиксированы при 247 и 571 °C (рис. 8), что предполагает физически сорбированную и изоморфную формы нахождения ртути. Сорбция Hg из гидротермальных растворов обычно осуществляется путём поглощения хлоридных или органометаллических комплексов ртути преимущественно железистыми гидроксидами (Koschinsky, Hein, 2003). Подобный механизм привлекался для объяснения значительных концентраций Hg (9892 мг/т) в гидротермально-гидrogenных Fe-Mn корках на одной из подводных гор Калифорнийского бордерленда, где в фундаменте присутствуют высокоуглеродистые сланцы, являвшиеся дополнительным источником ртути (Hein et al., 2005).

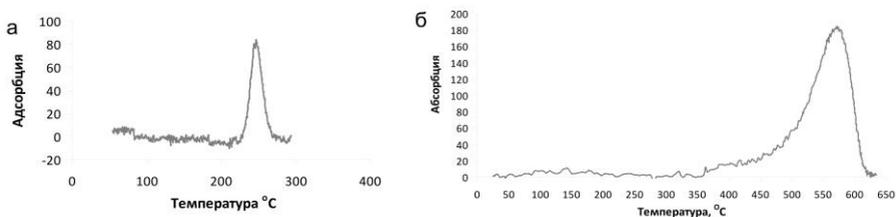


Рис. 8 Пики перехода ртути в газообразное состояние при термической деструкции образцов железомарганцевых корок. *а* — обр. В13-1/1, *б* — обр. В13-2/2-2.

Таким образом, аномальные накопления, как золота, так и ртути, в Fe-Mn корках подводных гор и тектонических поднятий Тихого океана являются, по-видимому, маркерами кайнозойских вулcano-тектонических активизаций Тихоокеанской плиты.

Глава 6. Распределение химических элементов между основными минеральными компонентами

Предыдущие исследования (Koschinsky, Hein, 2003) гидрогенных железомарганцевых корок показали, что распределение большинства микроэлементов между оксидами марганца и гидроксидами железа можно объяснить их сорбцией этими фазами из морской воды. Свободные катионы, щелочные и щелочноземельные металлы, Co, Ni, Zn, и частично Y, преимущественно сорбируются в гидрогенных корках на отрицательно заряженной поверхности MnO_2 . Все нейтральные или отрицательно заряженные катионы Cd, Hg, T(1), карбонатные комплексы Cu, Y, Pb и U, гидроксиды Be, Sc, Ti, Zr, Nb, In, Sn, Sb, Te, Hf, Ta, Bi, Th, Tl(III), а также оксианионы V, Cr, As, Se, Mo, W связываются со слабо положительно заряженной поверхностью аморфной компоненты FeOОН. По некоторым данным (Koschinsky, Halbach, 1995; Koschinsky, Hein, 2003) органическое комплексообразование элементов в глубоких горизонтах толщи морской воды не имеет большого значения.

В данном разделе работы основное внимание уделено распределению в основных компонентах рудных элементов (Co, Cu, Ni, и Mo), имеющих высокие коэффициенты концентрации в гидрогенных корках (Hein et al., 2003), а также редкоземельных элементов и иттрия (рис. 9 и 10). Распределение остальных микроэлементов по минеральным компонентам в ЖМО северной Пацифике имеют общие черты с таковым ЖМО центральной (приэкваториальной) части Тихого океана (Koschinsky, Hein, 2003). Предшествующие исследования показывают, что основная часть Cu связана с гидроксидной железистой

компонентой, а в гидротермальных образованиях до 2/3 меди сосредоточено в марганцевой компоненте (Koschinsky, Hein, 2003).



Рис. 9. Процентное соотношение содержаний кобальта, никеля, меди и молибдена в железомарганцевых корках северной Пацифики. DR2-2 – P3 Амлия; DR23-5 – P3 Пат; DR57-9/1, DR57-9/2, DR59-11/1, DR59-11/2 – P3 Стейлмейт; DR65-6/1, DR65-6/2 – гайот Детройт; DR70-9/1, DR70-9/2 – гайот Ханзей; DR74 – гайот Сьюзей; B17-11 – вулк. Обручева, КОД; B17-43/1 – вулкан 7.14, КОД; B24-26 вулк. Миронова, КОД; B24-33 – вулк. Макарова, КОД; B25-36/15 – вулкан 3.19; So249-124/20 – массив Вулканологов, Берингово море.



Рис. 10. Процентное соотношение содержания РЗЭ в железомарганцевых корках северной Пацифики (условные обозначения см. рис. 9)

В гидротермальных корках Курильской и Алеутской островных дуг количество кобальта в железистой компоненте составляет 11.7 – 15.4% (Михайлик и др., 2023) от его общего количества. В гидротермальных корках Северо-Фиджийской котловины гидроксидная железистая компонента концентрирует до 55.2% кобальта, при этом на долю остаточной компоненты остается не более 3% (Koschinsky, Hein, 2003). В изученных автором

островодужных гидротермальных образцах алюмосиликатная составляющая содержит от 3.44 до 15.8% кобальта (Михайлик и др., 2023). Изучение распределения кобальта по минеральным компонентам в КМК Магеллановых гор (гайот Говорова) и Маршалловых островов (гайот Зубова) показывает, что до 39% Со может содержаться в железистой компоненте (Mikhailik et al., 2019). В строении этих юрско-меловых гайотов установлены наложенные кайнозойские вулканические конуса и купола (Мельников и др., 2016), что указывает на подводную вулканическую деятельность и последующую поствулканическую гидротермальную активность. Таким образом, содержание кобальта в железистой компоненте в КМК, скорее всего, указывает на дополнительный гидротермальный источник этого элемента.

Предшествующие исследования (Koschinsky, Hein, 2003) показывают, что основная часть Си связана с гидроксидной железистой компонентой, а в гидротермальных образованиях до 2/3 меди сосредоточено в марганцевой компоненте. К примеру, в гидротермальной Fe-Mn корке Алеутской островной дуги в Mn компоненте содержится 86% Си при её общей концентрации 12 511 г/т (Михайлик и др., 2022). Большая часть поступающих металлов с гидротермальным флюидом фиксируются в сульфидных или оксигидроксидных минералах (Гурвич, 1998). Однако показано, что органические соединения связываются с металлами и стабилизируют их в гидротермальных флюидах, и как следствие, увеличивается поток металлов в Мировой океан, в частности проведенные оценки для меди составляют 14% от общей её поставки (Sander, Koschinsky, 2011). В этой же работе указано, что аналогичная роль в органическом комплексобразовании прослеживается и для гидротермальных потоков других металлов, таких как марганец и цинк. Следовательно, взаимное комплексобразование меди и марганца с органическим веществом может отражаться на повышении концентрации меди, связанной с оксидами марганца в ЖМО, что мы и наблюдаем. Интересным остается тот факт, что при изучении геохимии минеральных компонент гидротермальных корок из областей с высокой биопродуктивностью и отсутствием признаков гидротермальной деятельности (в данном случае это корки центральной части Охотского моря), довольно большое количество (до 60%) меди содержится в марганцевой компоненте. Возможно, что степень биопродуктивности поверхностных вод влияет на перераспределение меди по минеральным компонентам за счет её комплексобразования с органическим веществом.

Для Ni были предложены две основные формы нахождения в морской воде – Ni^{2+} и $NiCl^+$ (Вурне, 2002). Поэтому основная часть металла может сорбироваться отрицательно заряженной марганцевой компонентой. Наши данные показывают, что около 90% общего растворенного Ni присутствует в марганцевой компоненте вне зависимости от генезиса ЖМО. Однако небольшое

его количество содержится в железистой компоненте. Это может быть следствием неполной селективности процедуры растворения или аналитических неопределенностей. Однако, проведенные нами (Иванова и др., 2019) дополнительные методические работы показали, что каждая из минеральных компонент высвобождает заключенные в ней элементы на 95-97%. При этом разрушение остальных компонент не происходит. Согласно (Shock et al., 1999; Liu et al., 2012; Jansson, Liu, 2020) в гидротермальном флюиде никель также находится в хлоридной форме, которая, по результатам анализа последовательного извлечения элементов, склонна к сорбции марганцевыми минералами. Таким образом, присутствие никеля в железистой компоненте железомарганцевых корок указывает и на иные формы (органические?) нахождения этого металла в морской воде и требует более детальных исследований.

Данные компонентного анализа показывают, что в гидrogenных железомарганцевых образованиях различных регионов Мирового океана Мо, в большей степени, связан с оксигидридами железа. Молибден находится в морской воде в степени окисления +VI, преимущественно в виде хорошо растворимых частиц MoO_4^{2-} (Вугне, 2002), а в гидротермальных флюидах он присутствует в виде хлоридных комплексов (Brugger et al., 2016). Экспериментальные данные показали, что синтетический $\delta\text{-MnO}_2$ (компонента Mn) является доминирующей фазой-хозяином Мо (Kashiwabara et al., 2011). Однако, наши и литературные (Koschinsky, Hein, 2003) данные последовательного селективного растворения природных гидrogenных Fe-Mn корок показывают, что Мо связан с гидроксидами Fe. В связи с недосыщенностью морской воды Mn, выпадение его минералов вследствие химического осаждения вряд ли возможно. Вопросы о ведущей роли бактерий в формировании Fe-Mn отложений (биоминерализация) постоянно дискутируются (Ehrlich H.L., Newman, 2009; Zhang et al., 2017; Wang et al., 2019; Molari et al., 2020; Sujith, Gonsalves, 2021; Zemskaya et al., 2022). Молибден является биологически важным микроэлементом, который входит в состав конечного компонента цепи дыхательных ферментов бактерий (Ehrlich H.L., Newman, 2009). Несмотря на низкие концентрации молибдена в гидротермальных флюидах различных геологических обстановок (Trefry et al., 2014; Ho et al., 2018), известны гидротермальные Mn корки с его высоким содержанием (до 2100 г/т) (Moorby et al., 1984).

Таким образом, предполагается, что концентрирование Мо в железистой компоненте гидrogenных железомарганцевых образований отражает их возможную биоминерализацию при гидrogenном генезисе ЖМО, а поглощение молибдена из морской воды оксидами марганца связано с пресыщением окружающей морской воды марганцем во время гидротермальной деятельности.

Механизм накопления РЗЭ гидрогенными корками северной Пацифики отличается от экваториальной области Тихого океана. Это обусловлено особенностями гидрохимического состава морской воды в районе формирования КМК. Полученные автором последние данные (Михайлик и др., 2023) дополняют ранее проведенное исследование и указывают, что высокоширотные гидрогенные корки, формирующиеся вблизи континента, могут содержать от 20 до 70 % отдельных РЗЭ в марганцевой компоненте.

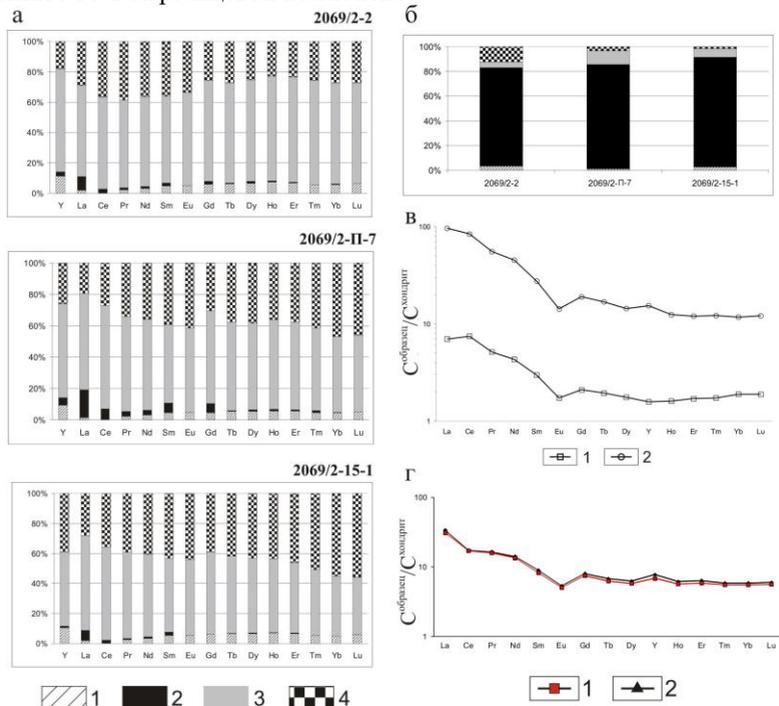


Рис. 11. Распределение РЗЭ по минеральным компонентам Fe-Mn корок подводного вулкана Беляевского. **а** - Процентное содержание РЗЭ в минеральных компонентах: 1 –карбонатная компонента; 2 - оксиды Mn; 3 –гидроксиды Fe; 4 – остаточная алюмосиликатная компонента. **б** – соотношение минеральных компонент в объеме проб Fe-Mn корок подводного вулкана Беляевского (условные обозначения штриховки на рис. 11а). **в** – распределение усредненного состава РЗЭ, нормированных по хондриту (Boynpton, 1984), алюмосиликатной компоненты Fe-Mn корок подводного вулкана Беляевского (1) и средней величины суммы концентрации в пыли азиатских пустынь, пирокластическом материале вулкана Пектусан и базальтах подводного вулкана Беляевского (2). **г** – сравнение средних составов РЗЭ, нормированных по хондриту (Boynpton, 1984), суммы железистой и алюмосиликатной компонент (1) и валовой пробы образца 2069/2-15-1 (2).

Повышенные концентрации РЗЭ в КМК северных широт относительно экваториальной части Тихого океана могут являться следствием наличия большого количества пелитового аллотигенного материала в высокоширотных корках, являющегося дополнительным сорбентом РЗЭ из морской воды.

В задуговых бассейнах (окраинных морях) содержание и распределение РЗЭ в минеральных компонентах гидрогенных ЖМО соответствует таковому в гидрогенных корках открытой части Тихого океана. Такой результат был получен при изучении гидрогенных корок подводного хребта Зонне в Охотском море (Иванова и др., 2019).

Изучение распределения РЗЭ по минеральным компонентам для гидротермальных железомарганцевых корок Японского моря (на примере вулкана Беляевского) показало, что они сорбируются, в первую очередь, гидроксидами железа (рис. 11а). Концентрация РЗЭ в остаточной алюмосиликатной компоненте является вторым по значимости фактором, определяющим их состав (рис. 11а). Марганцевая компонента, основная составляющая (до 85 % общего объема, рис 11б) гидротермально-осадочных железомарганцевых корок, занимает подчиненное место в накоплении РЗЭ. Получаемый график распределения состава РЗЭ при признаках гидротермального генезиса образца может иллюстрировать сумму концентраций этих элементов в железистой (гидрогенной) и алюмосиликатной компонентах (рис 11в, г). Последняя может отражать сигналы РЗЭ продуктов разрушения коренных пород, а также эндогенной (пирокластика) и экзогенной (пыль пустынь) составляющих (рис 11в) (Михайлик и др., 2014; 2017).

Глава 7. Формирование железомарганцевых корок северной Пацифики и перспективы практического использования

Локализация гидрогенных Fe-Mn корок обусловлена действием топографического вихря Тэйлора-Хогга. Разработанная Е.В. Михайлик и академиком А.И. Ханчуком (2004) модель механизма формирования КМК (рис. 12) выполнена на основе гайота Грамберга. Вихревые течения возникают над всеми мезомасштабными топографическими поднятиями океанского дна. Поэтому предложенный механизм формирования железомарганцевых корок на гайотах экваториальной области Тихого океана рассматривается как основной и для северных его областей.

Изучение КМК гайотов центральной части экваториальной Пацифики показало, что поток Со к рудной поверхности был постоянным в независимости от глубины воды, с которой образец был поднят. Этот факт позволил оценить скорость накопления молекулярного слоя (величина элементарной ячейки составляет 4.7Å), варьирующей от 1 до 3 месяцев, в зависимости от пористости рудного слоя (Manheim, 1986).

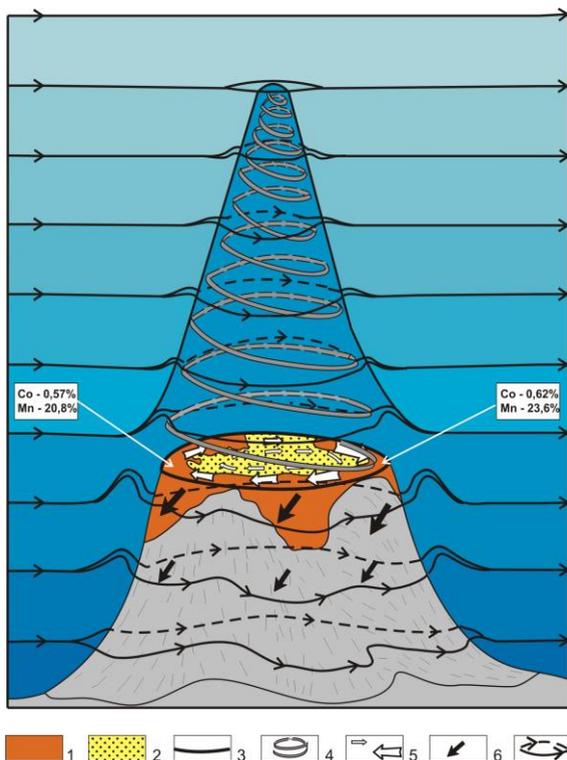


Рис. 12. Модель топографического вихря Тэйлора-Хогга над плосковершинной подводной возвышенностью в Тихом океане (Михайлик, Ханчук, 2004).

1- рудные тела КМК; 2- вершинные карбонатные осадки; 3- бровка гайота; 4- топографический вихрь Тэйлора-Хогга; 5- направление и интенсивность (толщина стрелки) вершинных течений; 6- направление и интенсивность (толщина стрелки) склоновых течений; 7- течение по линиям равных значений температуры (изотермы), солености (изохалины), плотности (изопикны) и др. характеристикам морской воды. Пунктиром обозначены течения в тыловой части объекта.

Это позволило разработать эмпирический метод оценки скоростей роста ЖМО (Finney et al., 1984; Halbach et al., 1983; Manheim, Lane-Bostwick, 1988), который хорошо согласуется с данными изотопной и магнитной геохронологии (Yi et al., 2020) для ЖМО, формирующихся в тропической части Тихого океана. Оценка скоростей роста по содержанию кобальта основывается на допущении, что почти весь кобальт в океане имеет обезличенный (*гидрогенный*) источник (Puteanus and Halbach, 1988; Halbach et al., 1983). Эмпирически установленная зависимость содержания Co от темпов накопления Fe и Mn позволили вывести следующие формулы: (1) $GR = 1.28/([Co] 0.24)$ (Puteanus and Halbach, 1988), или

(2) $GR = 0.68 [Fe] + [Mn]/(50 [Co])^{1.67}$ (Manheim и Lane-Bostwick, 1988), где GR - скорости роста ЖМО в мм/млн лет, а [Fe], [Mn] и [Co] - концентрация металлов в вес %.

Еще один способ определения скоростей роста ЖМО базируется на определениях содержания РЗЭ, которые, как и кобальт, также преимущественно сорбируются оксигидроксидами Fe и Mn из морской воды. Предложенная (Kuhn et al., 1998) формула выражает зависимость скорости роста ЖМО от содержания церия и празеодима: (3) $GR = (1.94 * 10^4) / Ce_{xs}^{1.43}$, где GR – скорость роста в мм/млн лет, а Ce_{xs} - это параметр, количественно определяющий степень отделения Ce от других РЗЭ, определяемый по выражению $Ce_{xs} = Ce_{Fe-Mn\ crust} - [(Ce_{sw} * Pr_{Fe-Mn\ crust}) / Pr_{sw}]$. Здесь, $Ce_{Fe-Mn\ crust}$ и $Pr_{Fe-Mn\ crust}$ – содержание Ce и Pr в образце железомарганцевой корки, Ce_{sw} и Pr_{sw} – содержание этих же элементов в морской воде.

Рассчитанные скорости роста по трём формулам (табл. 2) показывают, что скорость роста при её расчете по формулам, основанным на концентрации Co, может различаться в два-три раза. Скорость роста, полученная с использованием данных по содержанию Ce и Pr («Ce хронометр») на порядок ниже (табл. 2) и хорошо согласуется с данными, полученными для образца DR65-6 (гайот Детройт), где скорость роста (1.48-2.18 мм/млн лет) была вычислена с использованием высокоразрешающей магнитометрии (Yi et al., 2023). Таким образом, для гидротермальных железомарганцевых корок, формирующихся в условиях приконтинентального литогенеза или под влиянием аллотигенной примеси, наиболее точно расчет скорости роста осуществляется по «Ce хронометру». Для корок, формирующихся в условиях минимальной аллотигенной поставки одновременно подходят как «Co хронометр», так и «Ce хронометр». Расчет скорости роста для гидротермальных железомарганцевых корок наиболее точным будет при использовании данных по Ce и Pr, так как основным концентратором РЗЭ в ЖМО этого типа являются гидроксиды железа, имеющие гидротермальный генезис (Михайлик и др., 2017).

Железомарганцевые корки северной Пацифики обогащены РЗЭ по отношению к КМК тропической части Тихого океана за счет аллотигенной примеси (Ханчук и др., 2015; Михайлик и др., 2023), за вычетом которой эти два региона характеризуются близкой концентрацией РЗЭ. Учитывая этот аспект, рассчитанная скорость роста, полученная с использованием «Ce хронометра» для образца DR70-9/2 составляет 1.06 мм/млн лет, что все равно ниже скорости роста, полученной в результате использования содержания кобальта (5.4 мм/млн лет). Таким образом, при едином минеральном составе (δMnO_2 - вернадит) и квазиравных скоростях роста корки экваториальной Пацифики обогащены кобальтом по отношению к высокоширотным разностям. Такое различие может

объясняться, скорее всего, дополнительной поставкой этого элемента, возможно, диффузными гидротермальными флюидами.

Таблица 2. Величины скорости роста (GR, мм/млн лет), а также содержание кобальта и церия (г/т) в железомарганцевых корках северной Пацифики

Номер образца	Ур1	Ур2	Ур3	Co	Ce
	GR				
<i>трог Кашеварова, Охотское море</i>					
M 1	107	60	7.26	500	371
M 2	116	85	8.55	462	323
<i>хребет Зонне, Охотское море</i>					
SO178-5-4/1	30	9.3	1.98	1801	817
SO178-5-4/2	78	31	2.60	684	747
<i>гайот Ханзей, Императорский хребет</i>					
DR70-9/1	41	9.5	1.94	1278	890
DR70-9/2	21	5.4	0.64	2490	1841
<i>Гайот Детройт, Императорский хребет</i>					
DR65-6/1	44	10	2.41	1198	780
DR65-6/2	41	13	1.39	1291	1131
DR65-6*	1.48-2.18			-	-
<i>разломная зона Стейлмейт</i>					
DR59-10/1	133	23	17.5	404	223
DR59-10/2	48	15	2.19	1137	926
<i>Гидротермальные корки Японского моря</i>					
I	178	215	1829	302	6.40
<i>КМК экваториальной Пацифики</i>					
II	9.88	1.00	0.70	5400	1311

Примечание: Ур 1 – $GR = 1.28/([Co] \times 0.24)$ по Puteanus and Halbach, 1988;
 Ур 2 – $GR = 0.68 (([Fe] + [Mn]) / (50 [Co]))^{1.67}$ по Manheim, Lane-Bostwick, 1988;
 Ур 3 – $GR = (1.94 \times 10^4) / Ce_{xs}^{1.43}$ по Kuhn et al., 1998, где $Ce_{xs} = Ce_{Fe-Mn crust} - [(Ce_{sw} * Pr_{Fe-Mn crust}) / Pr_{sw}]$, $Ce_{Fe-Mn crust}$ и $Pr_{Fe-Mn crust}$ – содержание Ce и Pr в образце железомарганцевой корки, Ce_{sw} и Pr_{sw} – количество этих же элементов в морской воде, концентрации Ce и Pr в морской воде северной Пацифики по Блохин и др., 2018;
 «*» - данные по Yi et al., 2023;

I – среднее значение для гидротермальных корок Японского моря, концентрации металлов для расчета по данным табл.3.9, 3.10, 3.12, концентрации Ce и Pr в морской воде Японского моря по Seo, Kim, 2020

II – среднее значение для КМК экваториальной Пацифики, концентрации металлов для расчета по данным Батурин. 1993; Hein et al., 2013, концентрации Ce и Pr в морской воде экваториальной Пацифики по Cao et al., 2023.

Время начала формирования «пористого» слоя Fe-Mn корок тропической области Тихого океана (~25 млн лет, по Мельников, Плетнев, 2013) примерно совпадает со временем становления мощного циркумполярного течения (~30-25 млн лет, по van de Lagemaat et al., 2021), что привело к глобальной перестройке течений в Тихом океане и могло поспособствовать изменению гидродинамического режима в пределах отдельных подводных структур. Это глобальное событие повлияло на условия формирования КМК, в результате чего начал формироваться «пористый» слой. Смена последнего на «буроугольный», по

мнению автора, может быть связана с закрытием Панамского перешейка, когда примерно 6 млн лет назад прекратилась поставка глубинных атлантических вод в Тихий океан (Lunt et al., 2008). Это время хорошо согласуется с границей «пористого» и «буроугольного» слоёв, которая оценивается в 5-6 млн лет (Мельников, Плетнев, 2013).

Увеличение скорости придонного течения может способствовать деструкции инситных рудных залежей. Следствием этих процессов является уникальное геологическое тело (железомарганцевая россыпь) гайота Йомей Императорского хребта. Похожие объекты в пределах окраинных морей идентифицируются как подводно-элювиальные россыпи неотектонических поднятий, выраженные в рельефе морского дна. Морфологическими особенностями этих россыпей являются вытянутые вдоль краевых частей подводных поднятий пояса лентовидных тел струйчатого строения, отражающие направления придонных течений. Материал россыпей сложен хорошо сортированными мелкозернистыми песками (Шельфовая область..., 2006). В нашем же случае, россыпь гайота Йомей является, по-видимому, делювиальной. Обломочные зерна указывают на незначительный перенос материала, который имеет хорошую гравитационную сортировку. Это новый морфогенетический тип россыпей, который может быть внесен в классификацию морских россыпей как подводно-делювиальная россыпь океанических гор и поднятий.

Перспективность гидrogenных железомарганцевых корок северной Пацифики. Исходя из имеющихся данных средние концентрации наиболее востребованных элементов в высокоширотных железомарганцевых корках ниже, чем в КМК заявочного участка РФ в районе Магеллановых гор (рис. 13а). Наиболее близкими концентрациями характеризуются медь, цинк, молибден, а также редкоземельные элементы и иттрий. Количество марганца примерно на 4-5% ниже, а железа немного выше. Содержание кобальта, основного элемента океанских корок, примерно в пять раз ниже, что не позволяет рассматривать эти образования как КМК (рис. 13а). Наши исследования показали, что в пределах гайотов северного звена Императорского хребта, по-видимому, широкое распространение имеет «антрацитовый» слой толщиной более 100 мм (Михайлик и др., 2014б; 2023). Причем он, по сравнению с КМК тропической области, имеет низкие концентрации фосфора, являющегося вредной примесью при металлургической выплавке корок. На рис. 13б приведено сравнение концентраций элементов в «антрацитовых» слоях железомарганцевых корок северной Пацифики и КМК разведочного района РФ. Сразу стоит отметить, что по содержанию марганца они близки. Резко возрастает количество титана, а по РЗЭ они превосходят тропические КМК. Концентрация кобальта всюду более 0.2% и может достигать 0.35%, что позволяет рассматривать их как кобальтбогатый тип. Следовательно, данный район железомарганцевого

рудогенеза является перспективным на дальнейшие геологоразведочные работы с целью выявления участков дна, удовлетворяющих эксплуатационным критериям.

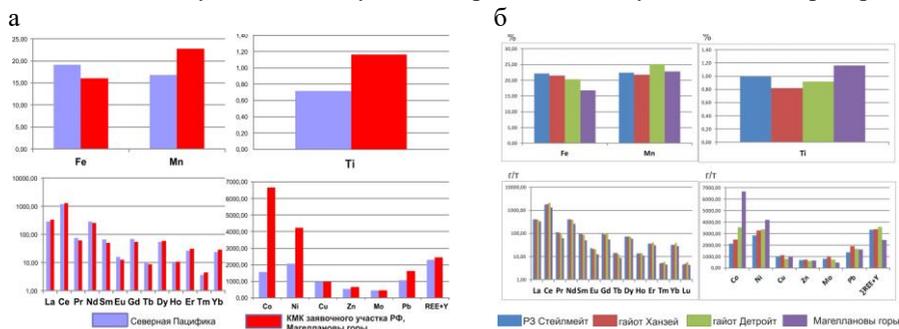


Рис. 13. Сравнение средних концентраций элементов в железомарганцевых корках (а) и отдельно «антрацитовых» слоёв северной Пацифики с КМК заявочного участка РФ, Магеллановы горы, Тихий океан

Таким образом, в пределах северного сегмента Императорского хребта, представленного верхнемеловыми гайотами, могут быть широко распространены гидрогенные железомарганцевые корки. По концентрации главных элементов (Mn и Co) они близки (рис. 13.б) к КМК гайотов Магеллановых гор, залегающих в пределах российского заявочного участка. Еще одним из ключевых моментов целесообразности проведения геологоразведочных работ в северотихоокеанском районе является близость дальневосточных портов РФ, что в будущем будет сокращать время доставки добытой руды.

Заключение

Большое количество фактического материала, полученного автором за более чем 20 летний период изучения железомарганцевой минерализации Тихого океана и прилегающих дальневосточных окраинных морей позволило провести типизацию геологических условий формирования ЖМО, в частности корок, в различных геодинамических обстановках северной Пацифики. В результате удалось выявить особенности их вещественного состава, а также источники вещества и условия накопления отдельных химических элементов. Одним из ключевых моментов получения уникальных научных результатов в данной работе является применение метода последовательного селективного извлечения элементов из отдельных минеральных компонент железомарганцевых корок.

По вещественному составу Fe-Mn корки, залегающие на гайотах и в разломных зонах северной Пацифики, наиболее близки к гидрогенным коркам других областей Тихого океана. Глубины отложения Fe-Mn корок достоверно не установлены, так как многие драгированы без субстрата, а форма обломков указывает на разрушение корковых залежей и смещение их вниз по склону.

При едином минеральном составе гидrogenных корок различных областей Тихого океана наблюдаются региональные и локальные вариации в накоплении химических элементов, которые могут быть обусловлены первичной биопродукцией поверхностных вод и соучастием гидротерм, влиявших на поставку элементов в морскую воду и скорости роста железомарганцевых корок. Установлена зависимость состава гидrogenных ЖМО от широтного положения рудоконтролирующих структур (гайотов, подводных возвышенностей), выраженная в уменьшении концентрации марганца и прогрессирующем увеличении в них железа от экватора к высокоширотным областям, проявленная и в концентрации ряда рудных элементов, таких, как кобальт, никель, свинец, молибден, ванадий и микроэлементов, сорбируемых гидроксидами железа.

Детальные исследования минерального состава гидротермальных железомарганцевых корок показало их сложный минеральный состав. Наряду с минералами-оксидами присутствуют минералы, кристаллизующиеся в отсутствии кислорода, в сероводородной или восстановительной среде (сульфиды, интерметаллиды, самородные элементы). Причиной могут быть как геохимические неоднородности микросреды, так и различия физико-химических условий их кристаллизации.

Определённые с помощью цериевого хронометра скорости роста ЖМО показывают более низкие скорости роста, чем считалось ранее на основании данных «Со хронометра». Новые данные хорошо согласуются с результатами высокоразрешающей магнитной геохронологии (Yi et al., 2023), выполненной для Fe-Mn корок гайота Детройт и близки скоростям роста КМК экваториальной части Тихого океана. При едином минеральном составе (δMnO_2 - вернадит) и квазиравных скоростях роста, корки экваториальной Пацифики обогащены Со по отношению к высокоширотным разностям. Такое различие может объясняться дополнительной поставкой этого элемента, возможно, диффузными гидротермальными флюидами, в результате чего происходит повышение концентрации Со в железистой компоненте, а V, Cd в марганцевой.

Гидротермальные ЖМО дальневосточных окраинных морей локально могут выделяться повышенным накоплением Mn, Cu, Ni, Co и, особенно, Li, а их обогащение Cu, Ni и Mo может быть следствием активного участия микробиоты.

Высокоширотные гидrogenные корки содержат от 20 до 70 % отдельных РЗЭ в марганцевой компоненте. Гидротермальные островодужные корки в оксидах марганца содержат лишь отдельные редкие земли (до 60% La), а большинство РЗЭ, как и в окраинноморских ЖМО, сосредоточено в железистой и остаточной алюмосиликатной компонентах (до 92% отдельных РЗЭ).

Морфология фрагментов железомарганцевых корок открытой северной части Тихого океана, указывает на разрушение основных корковых залежей,

что может способствовать, в определенных условиях, формированию железомарганцевых океанских россыпей. Этот вопрос разрешим только при детальном геологическом изучении перспективных участков в северной Пацифике.

В железомарганцевых корках северной Пацифики кобальтбогатому типу соответствуют их мощные атрацитовые слои. Они в той или иной мере обогащены отдельными стратегическими металлами, либо имеют их концентрации, близкие к КМК Российского разведочного района, что позволяет рассматривать железомарганцевые корки северной Пацифики как экономически значимые.

Наличие толстых (более 4 см) железомарганцевых корок в пределах гайотов и разломных зон северной Пацифики и их минералого-геохимическое сходство с гидrogenными корками приэкваториальной Пацифики расширяют перспективы этих площадей океана на поиски комплексных полиметаллических железомарганцевых руд.

Список основных публикаций по теме диссертации

1. **Михайлик П.Е.**, Деркачев А.Н., Чудаев О.В., Зарубина Н.В. Железомарганцевые корки подводных возвышенностей трога Кашеварова (Охотское море) // *Тихоокеанская геология*. – 2009. – Т.28, № 1. – С. 32-43.
2. **Михайлик П.Е.**, Ханчук А.И. Железомарганцевые корки с подводных вулканов задуговых бассейнов – новый генетический тип месторождений галлия // *Доклады Академии наук*. – 2011. – Т. 439, №4. – С. 520-522
3. **Михайлик П.Е.**, Ханчук А.И., Михайлик Е.В., Иванов М.В., Еловский Е.В., Мельников М.Е. Новые данные о концентрации ртути в железомарганцевых корках с подводных гор северо-западной Пацифики // *Доклады Академии наук*. – 2012. – Т. 447. № 5. – С. 546-551.
4. Михайлик Е.В., Ханчук А.И., **Михайлик П.Е.**, Баринов Н.Н., Зарубина Н.В. Первая находка видимого золота в железомарганцевых корках Тихого океана // *Доклады Академии наук*. – 2013. – Т. 449, №5. – С. 574-578.
5. **Михайлик П.Е.**, Михайлик Е.В., Зарубина Н.В., Баринов Н.Н., Съедин В.Е., Леликов Е.П. Вещественный состав и распределение РЗЭ в железомарганцевых корках подводных возвышенностей Беляевского и Медведея (Японское море) // *Тихоокеанская геология*. – 2014. – № 3. – С. 3-16.
6. **Михайлик П.Е.**, Ханчук А.И., Михайлик Е.В., Зарубина Н.В., Блохин М.Г. Новые данные о распределении редкоземельных элементов и иттрия в гидротермально-осадочных Fe-Mn корках Японского моря по результатам фазового анализа // *Доклады Академии наук*. – 2014. – Т. 454, №3. – С. 322-327.
7. **Михайлик П.Е.**, Ханчук А.И., Михайлик Е.В., Баринов Н.Н., Зарубина Н.В. Самородное золото в железомарганцевых корках гайота Детройт

- (Императорский хребет, Тихий океан) // *Вестник ДВО РАН*. – 2014. – №4. – С. 13-24.
8. Зарубина Н.В., Блохин М.Г., **Михайлик П.Е.**, Сегренев А.С. Определение элементного состава стандартных образцов железомарганцевых образований методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой // *Стандартные образцы*. – 2014. – № 3. – С. 33-44.
 9. **Михайлик П.Е.**, Михайлик Е.В., Блохин М.Г., Зарубина Н.В. Источники галлия в железомарганцевых корках Японского моря // *Геология и геофизика*. – 2015. – Т.56, №8. – С. 1456-1472.
 10. Ханчук А.И., **Михайлик П.Е.**, Михайлик Е.В., Зарубина Н.В., Блохин М.Г. Особенности распределения редкоземельных элементов и иттрия в минеральных фазах железомарганцевой корки гайота Детройт, Тихий океан // *Доклады Академии наук*. – 2015. – Т.465, №4. – С. 479-483.
 11. **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. – С. 1928-1943.
 12. **Михайлик П.Е.**, Ханчук А.И., Михайлик Е.В., Иванов М.В., Рашидов В.А., Зарубина Н.В., Блохин М.Г., Баринов Н.Н., Плетнев С.П. Аномально высокое содержание ртути в гидротермальных железомарганцевых корках гайота Сет (СЗ Пацифика) // *Геология и геофизика*. – 2018. – Т. 59, № 3. – С. 275-285.
 13. Иванова Ю.М., **Михайлик П.Е.**, Михайлик Е.В., Зарубина Н.В., Блохин М.Г. Вещественный состав и условия формирования железомарганцевых корок хребта Зонне (Курильская котловина, Охотское море) // *Геология и геофизика*. – 2019. – Т. 60, №9. – С. 1292-1309.
 14. Волохин Ю.Г., Ханчук А.И., **Михайлик П.Е.**, Михайлик Е.В. Минеральный состав марганцевых корок вулкана Беляевского (Японское море) // *Доклады Российской АН. Науки о Земле*. – 2020. – Т. 491, №2. – С. 31-36.
 15. Волохин Ю.Г., **Михайлик П.Е.**, Михайлик Е.В. Минералы в марганцевых образованиях вулкана Беляевского (Японское море) // *Тихоокеанская геология*. – 2020. – Т.39, №4. – С. 53-76.
 16. Савельев Д.П., Ханчук А.И., Савельева О.Л., Москалёва С.В., **Михайлик П.Е.** Первая находка платины в космогенных сферулах железомарганцевых корок (гайот Федорова, Магеллановы горы, Тихий океан) // *Доклады Российской АН. Науки о Земле*. – 2020. – Т. 491, №2. – С. 15-19.
 17. **Михайлик П.Е.**, Вишневская И.А., Михайлик Е.В., Блохин М.Г., Червяковская М.В., Рашидов В.А., Жэнь С. Генезис и изотопный состав Nd железомарганцевых образований Охотского моря и Курильской островной дуги // *Геология и геофизика*. – 2021. – Т. 62, – № 9. С. 1309-1326.
 18. Константинова Н.П., Ханчук А.И., **Михайлик П.Е.**, Сколотнев С.Г., Иванова Е.В., Бич А.С., Черкашев Г.А. Новые данные о составе железомарганцевых

- корок разлома Долдрамс, центральная Атлантика // *Доклады Российской академии наук. Науки о земле.* – 2021. – Т.496, № 2. – С. 1-5.
19. Иванов В.В., Ханчук А.И., **Михайлик П.Е.** Природа самородного золота в железомарганцевых корках северо-западной части Тихого океана // *Доклады Российской академии наук. Науки о Земле.* – 2021. – Т. 497. № 1. – С. 44–48.
 20. **Михайлик П.Е.**, Ханчук А.И., Михайлик Е.В., Рашидов В.А. Распределение химических элементов в минеральных фазах железомарганцевых корок С-3 Пацифики // *Доклады Российской АН. Науки о Земле.* – 2022. – Т. 504, №1. – С. 34-40.
 21. **Михайлик П.Е.**, Ханчук А.И., Волохин Ю.Г., Михайлик Е.В. Железомарганцевые образования зон разломов Клариион и Сикейрос, С-В Пацифика // *Доклады Российской АН. Науки о Земле.* – 2022. – Т. 503, №2. – С. 97-104.
 22. **Михайлик П.Е.**, Ханчук А.И., Михайлик Е.В., Рашидов В.А., Савельев Д.П., Зарубина Н.В. Железомарганцевые корки северной Пацифики // *Тихоокеанская геология.* – 2023. – Т. 42, №2. – С. 3-35.
 23. **Михайлик П.Е.**, Вишневская И.А., Михайлик Е.В., Рашидов В.А., Савельев Д.П., Солошенко Н.Г. Изотопный состав Sr и Nd гидrogenных железомарганцевых корок северной Пацифики // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов.* – 2023. – Т. 334. № 2. – С. 7-21.
 24. Блохин М.Г., Зарубина Н.В., Иванов В.В., **Михайлик П.Е.** Экстракционно-атомно-абсорбционное определение золота в морских железомарганцевых образованиях после его концентрирования дибутилсульфидом в толуоле // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов.* – 2023. – Т. 334. № 1. – С.19-29.
 25. **Mikhailik P.E.** Ferromanganese crusts of submarine Belyaevsky and Medvedev volcanoes from the Sea of Japan // *Water-Rock Interaction.* Bullen & Wang (eds). London: Taylor & Francis Group. – 2007. – P. 523–526.
 26. Konstantinova, N., Hein, J.R., Gartman, A., Mizell, K., Barrulas, P., Cherkashov, G., **Mikhailik, P.**, Khanchuk, A. Mineral phase-element associations based on sequential leaching of ferromanganese crusts, Amerasia Basin Arctic Ocean // *Minerals.* – 2018. – V.8, 460.
 27. **Mikhailik P.E.**, Khanchuk A.I., Mikhailik E.V., Zarubina N.V., Blokhin M.G. Compositional Variations and Genesis of Sandy-Gravel Ferromanganese Deposits from the Yomei Guyot (Holes 431, 431A DSDP), Emperor Ridge // *Minerals.* 2019. 9,709.
 28. **Mikhailik P.**, Mikhailik E., Ivanov V. Gold in Ferromanganese Deposits from the NW Pacific // *Minerals.* – 2021. – V.11, 979.
 29. Blokhin, M., Zarubina, N., **Mikhailik, P.**, Elovskiy, E., Ivanova, Y., González, F.J. and Somoza, L. Discriminating formation and accumulation processes of some

- strategic metals in Fe-Mn deposits of the Atlantic Ocean // *World Journal of Engineering*. – 2021. – V.18, N 3, – P. 416-425.
30. Blokhin M.G., Zarubina N.V., Ivanova Yu.M., **Mikhailik P.E.**, Ivanov V.V. Stepwise Selective Leaching of the Marine Ferromanganese Formations for Determining Their Phase Composition: Experience of the Technique Application in the Shared Research Facilities of FEGI FEB RAS // *Geodynamics & Tectonophysics*. – 2022. – V.13 (2s), 0598.
 31. Yi L.; Li Y., **Mikhailik P.**, Qi Y., Deng C. Magnetic and geochemical scanning reveals growth history of marine ferromanganese crust on Detroit Seamount, Northwest Pacific since the Early Miocene // *Quaternary International*. – 2023. – V. 671. – P. 52-61.
 32. **Mikhailik P.**, Vishnevskaya, I., Yi L., Soloshenko N., Pellinen V. Sr and Nd Isotopes in Mineral Fractions of Ferromanganese Crusts from the Northernmost Pacific // *Journal of Marine Science and Engineering*. – 2023. – V.11, 1920.