

УДК 553.2 (265.54)

ПЕРВАЯ НАХОДКА МАНГАНИТОВЫХ КОРОК В ЯПОНСКОМ МОРЕ

© 2023 г. О. Н. Колесник^{1,*}, А. А. Карабцов², В. Т. Съедин¹,
А. Н. Колесник¹, Е. П. Терехов¹

Представлено академиком РАН Г.И. Долгих 10.02.2023 г.

Поступило 10.02.2023 г.

После доработки 31.03.2023 г.

Принято к публикации 04.04.2023 г.

Впервые для Японского моря описаны марганцевые корки, сложенные манганитом с примесью пирохроита и кварца. По совокупности признаков это низкотемпературные гидротермальные минеральные образования, сформировавшиеся на склоне хребта Южное Ямато на глубине не более 1300 м в условиях недостатка кислорода.

Ключевые слова: марганцевые корки, манганит, пирохроит, хребет Южное Ямато, Японское море

DOI: 10.31857/S2686739723600212, **EDN:** WEYTPM

Железомарганцевые образования (ЖМО) имеют широкое распространение на дне океанов и морей и содержат важные в промышленном отношении металлы [1]. Изучение минерального состава ЖМО – актуальная задача морской геологии, минералогии, геохимии. Минералогическая информация необходима для оценки качества железомарганцевых руд (наличие минералов, содержащих полезные и вредные компоненты, их количество, строение), прогнозирования поведения в технологических процессах, подсчета запасов [2]. По ассоциации минералов железа и марганца можно предположить генезис и условия формирования ЖМО [3].

Японское море среди морей России характеризуется особенно широким развитием ЖМО. В экономической зоне России отмечено десять перспективных районов [4]. В абсолютном большинстве случаев ЖМО Японского моря – это низкотемпературные гидротермальные марганцевые корки мощностью от нескольких миллиметров до 25 см в привершинных частях вулканических построек глубоководных котловин (наиболее продуктивный интервал глубин – 1500–2500 м). Корки сложены тодорокитом $(\text{Na}, \text{Ca}, \text{K}, \text{Ba}, \text{Sr})_{1-x}(\text{Mn}, \text{Mg}, \text{Al})_6\text{O}_{12} \cdot 3-4\text{H}_2\text{O}$, бер-

несситом $(\text{Na}, \text{Ca}, \text{K})_{0.6}(\text{Mn}^{4+}, \text{Mn}^{3+})_2\text{O}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$; из второстепенных рудных минералов следует отметить прежде всего вернадит $(\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ca}, \text{Na})(\text{O}, \text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, манганит $\text{Mn}^{3+}\text{O}(\text{OH})$, пиролюзит MnO_2 , из нерудных – кварц SiO_2 , минералы из группы полевых шпатов $\text{KAlSi}_3\text{O}_8-\text{NaAlSi}_3\text{O}_8-\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, нонтронит $\text{Na}_{0.3}\text{Fe}_2^{3+}(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [5–9] (здесь и далее по тексту формулы минералов приводятся согласно [10]). Известны единичные находки корок, сложенных чистым пиролюзитом MnO_2 и гетитом $\text{FeO}(\text{OH})$ [11, 12]. Формирование массивного пиролюзита предположительно связано с гидрохимическими особенностями района (повышенное содержание растворенного кислорода в морской воде на глубине более 3000 м), гетита – с кристаллизацией в относительной близости от выходящего на поверхность дна гидротермального источника.

Материалом для настоящего исследования послужили необычные для Японского моря образцы ЖМО – три корки толщиной до 2.7 см с выраженным в вертикальной плоскости столбчатым строением. Цвет корок черный, на участках между “столбиками” – охристый, в порошке – красновато-бурый. Верх корок глобулярный; низ шероховатый, с плоскостями отрыва, указывающими на вероятную принадлежность к основной, более крупной рудной корке (залежи?). Образцы драгированы совместно с осадочными породами на крутом северо-западном склоне хребта Южное Ямато в центральной части Японского моря (28-й рейс НИС “Первенец”, 1978 г., станция 1441, интервал драгирования – 1200–1300 м; рис. 1). Станция 1441 находится в средней части

¹Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева Дальневосточного отделения Российской академии наук, Владивосток, Россия

²Дальневосточный геологический институт Дальневосточного отделения Российской академии наук, Владивосток, Россия

*E-mail: kolesnik_o@poi.dvo.ru

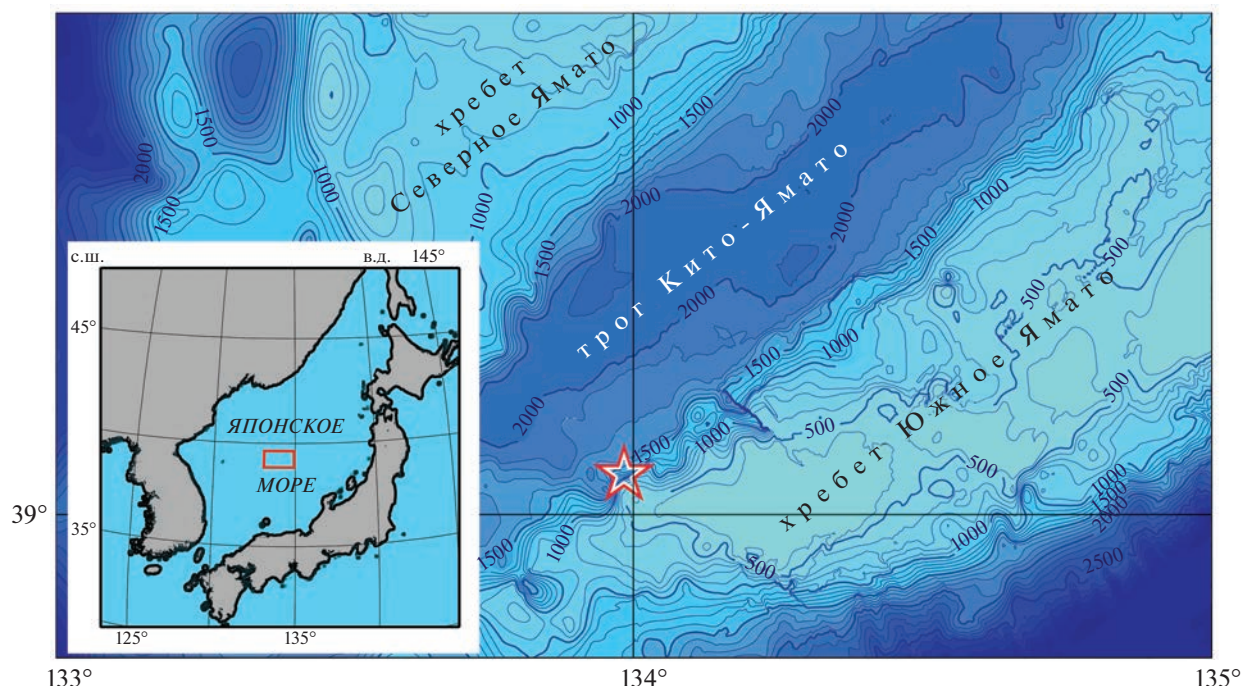


Рис. 1. Карта района исследования: положение в Японском море и рельеф. Звездочка — станция драгирования мангано-нитовых корок.

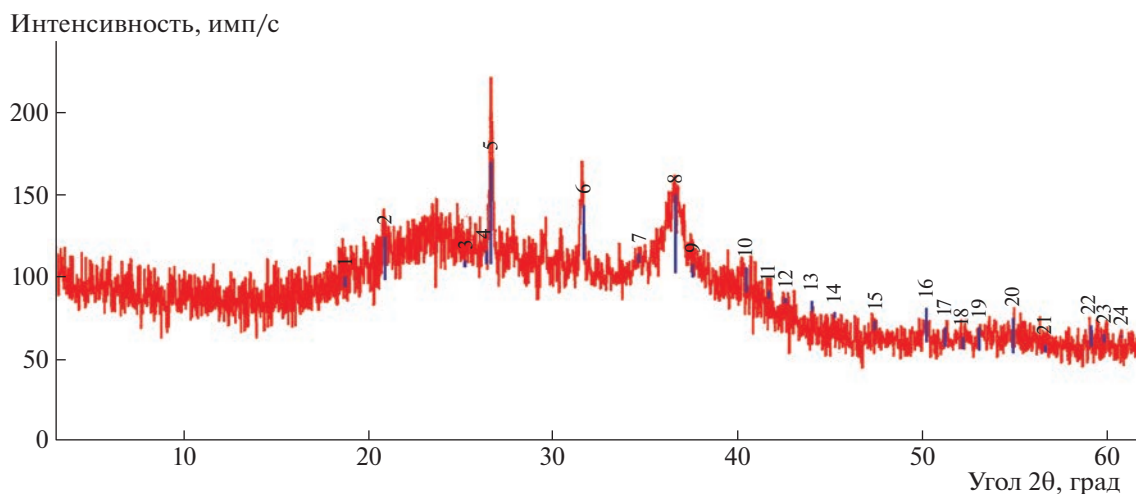


Рис. 2. Дифрактограмма вещества манганитовой корки со станции 1441 ($\text{Cu K}\alpha$ -излучение). Расшифровка рефлексов 1–24 — см. табл. 1.

склона. Осадочный чехол в районе исследования, судя по материалам драгирования, отсутствует (подняты только породы фундамента — осадочные, вулканические). В нижней части склона (глубина моря здесь достигает 1600 м) породы фундамента представлены раннемеловыми песчаниками, алевропесчаниками и алевролитами [13, 14]. В верхней части склона (вплоть до вершинной поверхности хребта, представляющей

собой слаборасчлененное плато с глубиной моря менее 400 м) породы фундамента представлены позднеолигоцен-раннемиоценовыми базальтами, андезитами и дацитами [13].

Изучение вещественного состава и строения корок проводилось в Аналитическом центре ДВГИ ДВО РАН (Владивосток) с использованием стандартных методов и методик (рентгенофазовый анализ, рентгеноспектральный микрозон-

Таблица 1. Таблица рефлексов к рис. 2

Номер рефлекса	Угол 2θ , град	Межплоскостное расстояние d , Å	Относительная интенсивность I , %	Название фазы	Номер карточки стандарта, 00-ICDD
1	18.69	4.74	11	Рус, Mnn	01-073-1604, 01-074-1842
2	20.89	4.25	41	Qz	01-075-8320
3	25.25	3.52	7	Mnn	01-074-1842
4	26.34	3.38	13	Mnn	01-074-1842
5	26.61	3.35	100	Mnn, Qz	01-074-1842, 01-075-8320
6	31.65	2.82	55	Рус	01-073-1604
7	34.68	2.58	13	Mnn	01-074-1842
8	36.63	2.451	74	Рус, Mnn, Qz	01-073-1604, 01-074-1842, 01-075-8320
9	37.55	2.393	13	Рус, Mnn	01-073-1604, 01-074-1842
10	40.47	2.227	24	Mnn, Qz	01-074-1842, 01-075-8320
11	41.70	2.164	8	Mnn	01-074-1842
12	42.57	2.122	5	Mnn, Qz	01-074-1842, 01-075-8320
13	44.01	2.056	10	Mnn	01-074-1842
14	45.24	2.003	6	Mnn, Qz	01-074-1842, 01-075-8320
15	47.39	1.917	9	Mnn	01-074-1842
16	50.21	1.816	33	Рус, Mnn, Qz	01-073-1604, 01-074-1842, 01-075-8320
17	51.24	1.782	18	Mnn, Qz	01-074-1842, 01-075-8320
18	52.21	1.751	11	Mnn	01-074-1842
19	53.08	1.724	25	Mnn	01-074-1842
20	54.93	1.670	34	Рус, Mnn, Qz	01-073-1604, 01-074-1842, 01-075-8320
21	56.67	1.623	7	Mnn, Qz	01-074-1842, 01-075-8320
22	59.08	1.562	19	Рус, Mnn	01-073-1604, 01-074-1842
23	59.80	1.545	9	Qz	01-075-8320
24	60.77	1.523	2	Mnn	01-074-1842

Примечание. Рус – пирохроит, Mnn – манганит, Qz – кварц (буквенные обозначения минералов приводятся согласно [15]).

довый анализ) [8, 9, 12]. Кристаллические фазы идентифицировались на дифрактометре MiniFlex II (Rigaku, Япония). Условия съемки: излучение – монохроматизированное медное (монохроматор на дифрагированном пучке), ускоряющее напряжение – 30 кВ, сила тока – 15 мА, скорость – 1 град/мин, диапазон углов – 3–62 град, образцы – порошки воздушно-сухие и прокаленные при температуре 105°C в течение двух часов. Поиск фаз и их расчет проводились по набору межплоскостных расстояний d и относительным интенсивностям I соответствующих рефлексов на дифрактограммах. При этом использовался программный комплекс PDXL с подключением международной базы дифракционных стандартов 00-ICDD (порошковая, версия 2012 г.). Особенности строения и химического состава корок, в том числе распределение элементов по площади,

анализировались на микронзонде JXA-8100 (JEOL, Япония) с энергодисперсионным спектрометром INCA Energy 350 (Oxford Instruments Analytical, Великобритания) в режиме сканирования и точечного анализа. Содержание элементов рассчитывалось из отношения интенсивностей линий, излучаемых образцом, к интенсивностям тех же линий, полученных на стандартах. При этом задействовался пользовательский (невстроенный) набор стандартов: чистые металлы, природные минералы, стекла, синтетические соединения. Условия съемки: энергетическое разрешение детектора на Mn $K\alpha$ -линии – 137 эВ, ускоряющее напряжение – 20 кВ, сила тока – 10^{-5} мА, угол отбора излучения – 45 град, образцы – аншлифы с углеродным напылением. Погрешность измерений не превышала 5 отн. % при содержании элемента бо-

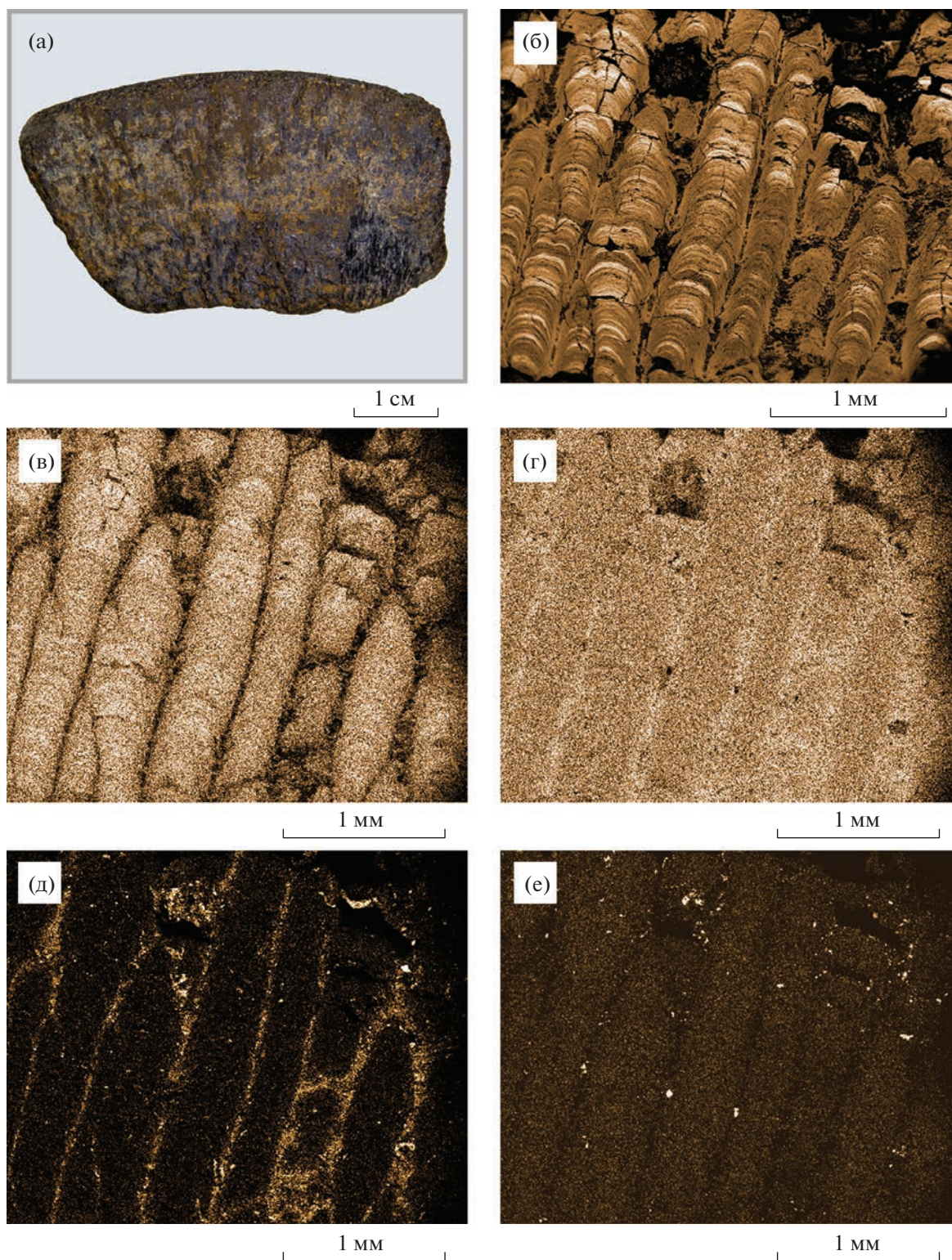


Рис. 3. Строение и площадное распределение основных рудных и нерудных элементов в манганитовой корке со станции 1441: (а) скол корки; (б) аншлиф корки в отраженных электронах в “искусственном” коричневом цвете (площадь микрозондового сканирования): светлые участки соответствуют веществу с более высоким средним порядковым номером входящих в его состав элементов, темные – с более низким; (в–е) карты распределения элементов на площади 3б: светлые участки отображают наличие элемента, белые – наличие элемента в высокой концентрации, темные – отсутствие элемента (в – Mn $K\alpha_1$, г – Fe $K\alpha_1$, д – Si $K\alpha_1$, е – Ca $K\alpha_1$). Изображение (а) получено с помощью фотоаппарата, изображения (б–е) – с помощью микрозонда.

Таблица 2. Химический состав манганитовой корки со станции 1441, мас. %

Элемент	Площадное микрозондовое сканирование*				Точечный микрозондовый анализ							
					“Столбик”				Участок между “столбиками”			
	измер.	σ	норм.	σ	измер.	σ	норм.	σ	измер.	σ	норм.	σ
O	23.46	1.10	38.33	1.12	34.39	0.76	44.14	1.48	35.31	0.81	44.21	1.52
Na	0.76	0.19	1.25	0.33	1.46	0.18	1.87	0.30	1.06	0.18	1.32	0.30
Mg	0.58	0.02	0.95	0.05	0.67	0.10	0.86	0.14	1.06	0.11	1.33	0.15
Al	0.56	0.06	0.91	0.10	0.45	0.06	0.58	0.10	0.83	0.08	1.04	0.11
Si	2.83	0.10	4.63	0.11	1.92	0.08	2.47	0.12	3.96	0.10	4.96	0.16
P	0.45	0.02	0.74	0.04	0.55	0.07	0.71	0.09	0.49	0.08	0.62	0.09
S	0.25	0.03	0.40	0.04	0.23	0.05	0.30	0.07	0.33	0.05	0.42	0.08
Cl	0.75	0.06	1.22	0.08	0.88	0.05	1.12	0.09	1.46	0.06	1.82	0.11
K	0.36	0.02	0.59	0.03	0.37	0.04	0.47	0.08	0.25	0.05	0.31	0.08
Ca	1.71	0.09	2.79	0.09	2.05	0.06	2.63	0.11	2.49	0.06	3.12	0.12
Ti	0.58	0.06	0.95	0.11	0.68	0.05	0.87	0.09	0.78	0.06	0.98	0.10
Mn	13.27	0.24	21.70	0.49	19.76	0.19	25.36	0.46	12.88	0.16	16.13	0.35
Fe	15.41	0.35	25.19	0.35	14.11	0.20	18.11	0.40	18.96	0.22	23.74	0.37
Ni	0.21	0.07	0.35	0.11	0.39	0.09	0.49	0.16	—		—	
Сумма	61.18		100.00		77.91		100		79.87		100	

Примечание. * Площадь сканирования изображена на рис. 3 б. Прочерк — элемент не обнаружен.

лее 5 мас. % и 10 отн. % — при содержании менее 5 мас. %.

Визуальный осмотр, исследование с помощью дифрактометра и микрозонда показали, что все три корки со станции 1441 идентичны по своему строению и вещественному составу. На дифрактограмме, представленной на рис. 2, выделяется 24 рефлекса, три из которых сильные. Первый сильный рефлекс (рефлекс 5) отнесен к манганиту $Mn^{3+}O(OH)$ и кварцу SiO_2 , второй (рефлекс 6) — к пирохроиту $Mn^{2+}(OH)_2$, третий (рефлекс 8) — к пирохроиту, манганиту и кварцу (рис. 2, табл. 1). Менее выраженные рефлексы отнесены к манганиту (рефлексы 3, 4, 7, 11, 13, 15, 18, 19, 24), манганиту с пирохроитом и/или кварцем (рефлексы 1, 9, 10, 12, 14, 16, 17, 20–22), кварцу (рефлексы 2, 23). В целом, судя по результатам рентгенофазового анализа, главная кристаллическая фаза в корках — манганит, пирохроит и кварц присутствуют в меньшем количестве (далее по тексту — манганитовые корки). Минеральная ассоциация манганит–пирохроит в ЖМО Японского моря ранее не фиксировалась. Для обнаруженного нами манганита характерна “столбчатость”. Длина “столбиков” составляет 1–2 мм и более, толщина — до 0.3 мм (рис. 3 а, б). По результатам микрозондового сканирования манганитовые корки заключают в себе около 15 мас. % железа, 13 мас. % мар-

ганца и 3 мас. % кремния (табл. 2). Из карт площадного распределения этих элементов (рис. 3 в–д) и из точечных микрозондовых анализов (табл. 2) видно, что “столбики” и участки между “столбиками” имеют преимущественно железомарганцевый состав, причем в первом случае преобладает марганец, во втором — железо. Необычно высокое содержание железа в манганитовых корках, сопоставимое с содержанием марганца, объясняется, вероятно, существенной примесью железа в манганите (известны отдельные находки железистого манганита в ЖМО [16], хотя в целом для манганита примесь Fe_2O_3 более 1% не характерна [17]), а также присутствием в корках аморфных (гидр)оксидов железа, которые не были зафиксированы в ходе рентгенофазового анализа (аморфная фаза в виде “горба” различима на дифрактограммах только при содержании не менее 10–20%). Из других особенностей, выявленных в ходе микрозондового анализа, можно отметить неравномерное распределение кальция (карбоната кальция?) в виде пятен и постоянное присутствие в манганитовых корках небольшого количества никеля (рис. 3 е, табл. 2). Двумя основными причинами низкого суммарного содержания элементов, входящих в состав корок (табл. 2, сумма), предположительно являются: 1) значительное количество химически связанной воды в (гидр)ок-

сидах марганца и железа (в манганите содержится не менее 10% H_2O [17]); 2) трудности, которые вызывает количественный микрозондовый анализ легких элементов, в том числе кислорода [18].

Впервые установленный в ЖМО Японского моря пирохроит (рис. 2, табл. 1) характерен для гидротермальных и скарновых месторождений марганца. Манганит характерен для осадочных (сплошные тонко-, скрытокристаллические массы, оолиты) и гидротермальных (столбчатые кристаллы, грубоисстрихованные вдоль, часто в друзах) месторождений марганца [17]. В отличие от многих других гидроксидов марганца, в частности тодорокита и бернессита, манганит образуется преимущественно при недостатке кислорода. В гидротермальных месторождениях марганца он встречается как один из последних по времени выделения минералов в парагенезисе с баритом и кальцитом [17]. В нашем случае ассоциация манганита с пирохроитом и “столбчатость” манганита свидетельствуют о низкотемпературной гидротермальной природе манганитовых корок. Изначально корки, очевидно, ассоциировали с вулканическими породами и образовались в привершинной части хребта Южное Ямато. В дальнейшем, при разрушении предполагаемой рудной залежи, обломки корок переместились вниз по склону, где были драгированы совместно с осадочными породами.

Находка манганитовых корок на хребте Южное Ямато позволяет дополнить список основных рудных минералов, которые слагают в Японском море ЖМО, и расширить представления об условиях железомарганцевого минералообразования в регионе.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-27-00004).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hein J.R., Mizell K., Koschinsky A., Conrad T.A. Deep-ocean mineral deposits as a source of critical metals for high- and green-technology applications: Comparison with land-based resources // *Ore Geology Reviews*. 2013. V. 51. P. 1–14.
2. Ожогина Е.Г., Дубинчук В.Т., Кузьмин В.И., Рогожин А.А. Особенности методики изучения минерального состава железомарганцевых конкреций океана // *Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле*. 2004. № 3. С. 86–90.
3. Богданова О.Ю., Горшков А.И., Новиков Г.В., Богданов Ю.А. Минеральный состав морфогенетических типов железо-марганцевых рудных образований Мирового океана // *Геология рудных месторождений*. 2008. Т. 50. № 6. С. 526–534.
4. Астахова Н.В., Лопатников Е.А. Марганцевые руды Японского моря (экономическая зона России) // *Природа*. 2017. № 12. С. 45–51.
5. Штеренберг Л.Е., Александрова В.А., Габлина И.Ф., Леликов Е.П., Сивцов А.В., Степанец М.И. Состав и строение марганцевых корок Японского моря // *Тихоокеанская геология*. 1986. № 1. С. 125–128.
6. Можеровский А.В., Грамм-Осипов Л.М., Волкова Т.И., Можеровская Л.В. Минералогические особенности железо-марганцевых образований Японского моря // *Новые данные по геологии западной части Тихого океана*. Под ред. Ю. И. Коновалова. Владивосток: ДВНЦ АН СССР, 1989. С. 135–139.
7. Горшков А.И., Березовская В.В., Батулин Г.Н., Сивцов А.В. Природа железомарганцевых корок с подводных гор Японского моря // *Океанология*. 1992. Т. 32. № 3. С. 542–549.
8. Михайлик П.Е., Михайлик Е.В., Зарубина Н.В., Баринов Н.Н., Съедин В.Т., Леликов Е.П. Вещественный состав и распределение РЗЭ в железомарганцевых корках подводных возвышенностей Беляевского и Медведева (Японское море) // *Тихоокеанская геология*. 2014. Т. 33. № 5. С. 3–16.
9. Волохин Ю.Г., Ханчук А.И., Михайлик П.Е., Михайлик Е.В. Минеральный состав марганцевых корок вулкана Беляевского (Японское море) // *ДАН. Науки о Земле*. 2020. Т. 491. № 2. С. 31–36.
10. The New IMA List of Minerals – A Work in Progress – Updated: March 2023 (pdf). The New IMA List of Minerals. IMA – CNMNC. <http://cnmnc.units.it/>. Дата обращения: 23.03.2023.
11. Астахова Н.В., Съедин В.Т., Можеровский А.В., Лопатников Е.А. Первая находка массивного пирролизита в глубоководной котловине Японского моря // *ДАН*. 2015. Т. 462. № 1. С. 68–72.
12. Колесник О.Н., Карабцов А.А., Съедин В.Т., Колесник А.Н. Первая находка гетитовых корок в Японском море // *ДАН. Науки о Земле*. 2022. Т. 505. № 2. С. 159–164.
13. Геология дна Японского моря / Берсенев И.И., Леликов Е.П., Безверхний В.Л., Ващенко Н.Г., Съедин В.Т., Терехов Е.П., Цой И.Б. Владивосток: ДВНЦ АН СССР, 1987. 140 с.
14. Терехов Е.П., Маркевич В.С., Цой И.Б., Баринов Н.Н. Палеоценовые отложения возвышенности Ямато (Японское море) и условия их образования // *Тихоокеанская геология*. 2023. Т. 42. № 2. С. 50–67.
15. Warr L.N. IMA–CNMNC approved mineral symbols // *Mineralogical Magazine*. 2021. V. 85. P. 291–320.
16. Страхов Н.М., Штеренберг Л.Е., Калинин В.В., Тихомирова Е.С. Геохимия осадочного марганцеворудного процесса. Труды ГИН АН СССР, вып. 185. М.: Наука, 1968. 495 с.
17. Бетехтин А.Г. Курс минералогии: Учебное пособие. М.: Изд-во КДУ, 2007. 721 с.
18. Рид С.Дж.Б. Электронно-зондовый микроанализ и растровая электронная микроскопия в геологии. М.: Техносфера, 2008. 232 с.

THE FIRST MANGANITE CRUSTS IN THE SEA OF JAPAN

O. N. Kolesnik^{a, #}, A. A. Karabtsov^b, V. T. S'edin^a, A. N. Kolesnik^a, and E. P. Terekhov^a

^a*V.I. Il'ichev Pacific Oceanological Institute, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, Vladivostok, Russian Federation*

^b*Far East Geological Institute, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, Vladivostok, Russian Federation*

[#]*E-mail: kolesnik_o@poi.dvo.ru*

Presented by Academician of the RAS G.I. Dolgikh February 10, 2023

Manganese crusts composed of manganite with an admixture of pyrochroite and quartz are revealed for the first time for the Sea of Japan. According to the combination of features, these are low-temperature hydrothermal mineral formations appeared on the slope of the South Yamato Ridge at a depth of no more than 1300 m under conditions of oxygen deficiency.

Keywords: manganese crusts, manganite, pyrochroite, South Yamato Ridge, Sea of Japan