

УДК 553.078:553.065(265.3)

ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ Sr И Nd ГИДРОГЕННЫХ ЖЕЛЕЗОМАРГАНЦЕВЫХ КОРОК СЕВЕРНОЙ ПАЦИФИКИ

Михайлик Павел Евгеньевич¹,
mikhailik@fegi.ru

Вишневецкая Ирина Андреевна²,
vishnevskaja@geokhi.ru

Михайлик Евгений Васильевич¹,
mikhailik@list.ru

Рашидов Владимир Александрович³,
rashidva@kscnet.ru

Савельев Дмитрий Павлович³,
savelyev@kscnet.ru

Солошенко Наталья Геннадьевна⁴,
nats_igg@mail.ru

¹ Дальневосточный геологический институт ДВО РАН,
Россия, 690022, г. Владивосток, пр. 100-летия Владивостока, 159.

² Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН,
Россия, 119334, г. Москва, ул. Косыгина, 19.

³ Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН,
Россия, 683006, г. Петропавловск-Камчатский, бульвар Пийпа, 9.

⁴ Институт геологии и геохимии им. А.Н. Заварицкого УО РАН,
Россия, 620016, г. Екатеринбург, ул. Академика Вонсовского, 15.

Актуальность исследования обусловлена необходимостью познания фундаментальной научной проблемы – железомарганцевый рудогенез Мирового океана. Помимо перспективного минерального сырья, морские железомарганцевые образования являются регистраторами условий седиментации в прошлом. Их формирование осуществляется при различных процессах, которые отражены в вещественном и изотопном составе. В настоящее время наименее изученным регионом Тихого океана является его северный сегмент.

Цель: изучить изотопный состав Sr и Nd железомарганцевых корок северной Пацифики, формирующихся в условиях низкого терригенного потока.

Методы: литолого-морфогенетический; рентгеноструктурный – определение минерального состава; масс-спектрометрический – определение химического и изотопного состава.

Результаты. Исследованы железомарганцевые образования гайотов северной части Императорского хребта (Детройт, Сьюзей, Ханзей) и разломных зон Амлия, Рат и Стейлмейт, а также гайота Вулканолог (Магеллановы горы) в качестве сравнительного материала. На основании текстурно-структурных и минерало-геохимических особенностей изученные железомарганцевые образования отнесены к гидрогенным железомарганцевым коркам. Изотопный состав стронция изученных образцов находится в интервале от 0,70797 до 0,70919 (среднее 0,70885). При этом содержание стронция изменяется почти в три раза – от 660 до 1700 г/т. Зависимости изотопного состава от концентрации Sr не отмечается. Смещение величины отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ происходит к его значениям, характерным для вулканических пород, что является отражением высокого количества кварц-плагиоклазовой примеси в образце. Изотопный состав неодима в пересчете на ϵ_{Nd} варьирует в интервале от –3,5 до –3,0, что соответствует современному значению глубинной воды северной Пацифики. Повышение значения ϵ_{Nd} до –2,3 соответствует пробе с максимальной аплогенной примесью. Минимальное значение величины ϵ_{Nd} (–4,4) установлено в подошвенном слое железомарганцевой корки гайота Ханзей. Такое значение соответствует миоценовой глубинной воде северной Пацифики. Это является основанием полагать, что в миоцене на формирование вещественного состава железомарганцевых корок северной Пацифики оказывали влияние глубинные атлантические воды, поступающие через Панамский пролив. Прекращение их поставки в Тихий океан произошло, вероятно, пять млн лет назад.

Ключевые слова:

северная Пацифика, Императорский хребет, разломные зоны, железомарганцевые корки, изотопы, стронций, неодим.

Введение

Формирование морских железомарганцевых образований (ЖМО) осуществляется под влиянием различных процессов, протекающих в океане. Наиболее распространенным генетическим типом являются

гидрогенные ЖМО, источником вещества для которых служит морская вода [1]. Вторым видом по значимости являются диагенетические ЖМО. Их формирование осуществляется вследствие миграции к поверхности дна поровых вод осадка [2]. Образование

третьего типа связано с подводной гидротермальной активностью. В этом случае источником для ЖМО является гидротермальный флюид [3]. Формирование этих рудных отложений может осуществляться и за счет нескольких источников [4–8].

Каждый тип ЖМО имеет свои вещественные особенности, которые выражены в минеральном составе и накоплении химических элементов, а также в изотопных характеристиках. Гидрогенные образования сложены вернадитом (δMnO_2), концентрируют кобальт, теллур, церий и другие редкоземельные элементы (РЗЭ), отношение содержаний $\text{Mn}/\text{Fe} \leq 2$ [1]. Минеральный состав диагенетических отложений представлен в основном марганцевыми минералами, имеющими характерный 10\AA пик на рентгеновских дифрактограммах (бузерит, асболан и др.). Химический состав отличается накоплением меди и никеля, а также лития, отношение Mn/Fe варьирует от 2 до 10 [9]. Гидротермальные накопления могут быть представлены как мономинеральными агрегатами, сложенными тодорокитом, бернесситом и/или пиролюзитом, так и их смесью. Эти образования выделяются селективным накоплением марганца по отношению к железу ($\text{Mn}/\text{Fe} > 10$), а также накоплением одного, реже двух либо трех микроэлементов в зависимости от геологических условий их формирования (задуговой бассейн, островная дуга, срединно-океанический хребет, внутрилитный вулканизм) [10].

Различаются генетические типы и по скоростям роста. Минимальными (1–10 мм/млн лет) характеризуются гидрогенные ЖМО, а максимальными – гидротермальные (10–100 мм/тыс. лет) [1, 11]. Диагенетические образования зачастую характеризуются промежуточным значением. Благодаря своим низким скоростям роста гидрогенные ЖМО фиксируют в своем составе условия осадконакопления, в том числе и изотопные характеристики морской воды. Это нашло свое отражение в изучении эволюции и миграции водных масс Мирового океана [12, 13], а также степени поставки магматогенного материала в акватории [14]. Информативными изотопными характеристиками, отражающими источник вещества при изучении гидрогенных ЖМО, являются изотопные отношения неодима ($^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$) и стронция ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$), вследствие их высоких концентраций (в среднем для Nd – 255 г/т, Sr – до 1513 г/т [15]) в данном генотипе.

Для интерпретации данных по изотопному составу неодима используют показатель ϵ_{Nd} . Он определяется уравнением:

$$\epsilon_{\text{Nd}}(0) = \left(\frac{\left(\frac{^{143}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}} \right)}{\left(\frac{^{143}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}} \right)_{\text{CHUR}}} - 1 \right) \cdot 10000,$$

где $(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})$ – отношение изотопов Nd в исследуемой породе; $(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{CHUR}}$ – в стандарте («однородный хондритовый резервуар»), которое равно 0,512638 [16]. Величина ϵ_{Nd} на Земле неоднородна и варьирует в рамках от –56 (древние гранитные породы) до +12 (молодые вулканы срединно-океанических хребтов) [17]. В морской воде Nd в по-

давляющем большинстве присутствует в растворенной форме (90–95 % [17]). Значение ϵ_{Nd} океанской воды также различно в разных его частях и контролируется источниками поступления материала. Например, наименьшее значение ϵ_{Nd} морской воды, равное –26,6, зафиксировано в Баффиновой бухте [18], окруженной древним кратоном, тогда как самое высокое значение – +2,7, наблюдается в восточной экваториальной части Тихого океана, где в изобилии присутствует молодой вулканогенный материал [19]. Изотопный состав неодима глубинных вод (≥ 1500 м), кроме того, определяется еще и подводными течениями [20].

Отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ морской воды одинаково во всем объеме океана и формируется из нескольких источников: континентальный сток ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} \sim 0,7116$), разрушение базальтов срединно-океанических хребтов ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} \sim 0,7037$), перекристаллизация морских карбонатов ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} \sim 0,7084$). В последний миллион лет отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в Мировом океане составляет 0,70917 [21].

Изучение изотопных характеристик ЖМО океана может помочь в понимании распределения источников вещества. Эта работа направлена на изучение изотопных (Sr, Nd) характеристик ЖМО, формирующихся в открытой части северной Пацифики на удалении от континента, где поставка терригенного вещества в значительной мере меньше по сравнению с режимом седиментации в окраинных морях. Изотопные данные, полученные для таких образцов, могут послужить репером (или отправной точкой) для изучения ЖМО смешанного генезиса, формирующихся в пределах северного сегмента Тихого океана.

Материал и методы

В работе изучены образцы ЖМО, драгированные (рис. 1, табл. 1) во время 249-го рейса НИС «Зонне» с гайотов (Детройт – DR65-6/1, DR65-6/2; Ханзей – DR70-9/1; DR70-9/2; Сьюзей – DR74-3) северного звена Императорского хребта и разломных зон (P3) северной Пацифики (P3 Амлия – DR2-2; P3 Рат – DR23-5; P3 Стейлмейт – DR59-11/1; DR 59-11/2). В качестве сравнительного материала был изучен образец (B23-9-9/5), поднятый в 23-м рейсе НИС «Вулканолог» на гайоте Вулканолог, входящем в состав Магеллановых гор.

Разломные зоны Амлия и Рат параллельны друг другу и простираются с юга на север, входя в Алеутский желоб почти под прямым углом. Разломная зона Стейлмейт, в отличие от разломных зон восточной части желоба, имеет северо-западное простираение. На $\sim 169^\circ 45'$ в.д. хребет Стейлмейт изгибается к северу-северо-западу, а затем переходит в желоб [22].

Гайоты Сьюзей, Ханзей и Детройт входят в состав северного звена Императорского хребта, который протягивается в меридиональном направлении на 2300 км от места пересечения с Гавайским хребтом на юге до пересечения Курильского и Алеутского желобов [23]. Эти плосковершинные подводные горы образуют более раннюю стадию гавайской горячей точки (от ~ 60 до ~ 80 млн лет назад). Возраст гайота Сьюзей составляет 73 млн лет [24]; Детройта – 82–76 млн лет

[25–27]. Достоверные данные о возрасте гайота Ханзей отсутствуют. Исходя из времени формирования двух соседних структур можно предположить, что он был образован в промежутке 76–73 млн лет. Гайот Вулканолог входит в состав западного звена Магеллановых гор. Возраст гайота, определенный по результатам магнитного моделирования, составляет 123–127 млн лет [28].

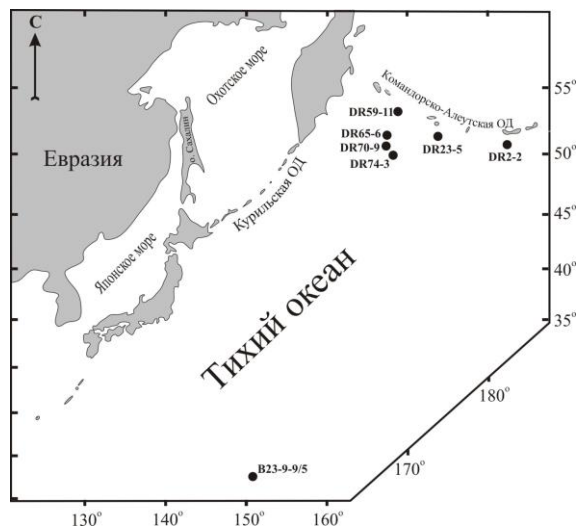


Рис. 1. Схема местоположения станций драгирования ЖМО

Fig. 1. Scheme of the location of ferromanganese deposits sampling

Все поднятые образцы ЖМО по своей морфологии относятся к железомарганцевым коркам. Образец

DR2-2 (рис. 2, а) без субстрата имеет толщину ~46 мм. Текстура вещества столбчатая. Образец DR23-5 (рис. 2, б) поднят с субстратом, который представлен алевроаргиллитом, включающим прослой черного цвета. Контакт с субстратом четкий. Толщина корки составляет ~34 мм. В основании, в 5 мм от границы субстрат/корка, прослеживается прослой глинистого вещества. Отмечается присутствие материала ледового разноса, а в верхней части увеличивается количество аллотигенной примеси. Нижний слой образца DR59-11 (рис. 2, в) характеризуется тонкослоистой текстурой, а верхний – массивной. Субстрат отсутствует. Контакт между слоями четкий. Верхний слой содержит большое количество аллотигенного вещества, в том числе продукты ледового разноса. Толщина нижнего слоя составляет ~20 мм, а верхнего ~37 мм.

Железомарганцевые корки DR65-6 (рис. 2, з) и DR74-3 (рис. 2, д) подняты без субстрата. Это однослойные корки рыжевато-коричневого цвета толщиной 68 и 71 мм, соответственно. Образец DR70-9 (рис. 2, е) представлен двухслойной коркой. В основании расположен слой толщиной 53 мм черного цвета со светловато-бежевыми включениями. Данный слой отличается от вышележащего цветом, тонкослоистой текстурой и меньшим количеством аллотигенного материала. Верхний слой образца гайота Ханзей толщиной ~55 мм имеет общую морфологию с корками двух соседних гайотов. Образец ЖМО гайота Вулканолог (B23-9-9-5) по строению отличается от ЖМО Императорского хребта. Он представлен коркой без субстрата и сложен однородным высокопористым веществом черного цвета. Текстура массивная (рис. 3).

Таблица 1. Местоположение, интервал опробования, а также минеральный состав железомарганцевых корок северной Пацифики

Table 1. Location, sampling interval, and mineral composition of the ferromanganese crusts from the North Pacific

Образец Sample	Интервал опробования, мм Sampling interval, mm	Широта, с.ш. Latitude, N	Долгота, в.д. Longitude, w	Глубина, м Depth, m	Название подводной структуры Structure name	Минеральный состав Mineral composition
<i>Разломные зоны/Fracture Zones</i>						
DR2-2	0–2	50°18'25"	173°5'42" з.д.	5360–4900	Амлия Amlia	Вернадит Vernadite
DR23-5	0–2	48°44'17"	177°30'14"	5088–4510	Рат Rat	Вернадит + 10Å мanganat Vernadite + 10Å manganate
DR59-11/1	0–2	51°1'26"	172°1'19"	4274–3814	Стейлмейт Stalemate	Вернадит Vernadite
DR59-11/2	31–36					Кварц, плагиоклаз, вернадит (следы) Quartz, plagioclase, vernadite (track)
<i>Гайоты Императорского хребта/Emperor Ridge Guyots</i>						
DR65-6/1	0–2	50°31'59"	167°28'59"	2917–2897	Детройт Detroit	Вернадит Vernadite
DR65-6/2	20–25					
DR70-9/1	0–2					
DR70-9/2	60–65					
DR74-3	0–2	49°37'30"	168°33'25"	3871–2881	Сьюзей Suizei	
<i>Магеллановы горы/Magellan Seamounts</i>						
B23-9-9/5	0–2	17°59'30"	151°57'40"	1800–1600	Вулканолог Vulkanolog	Вернадит Vernadite

Методы

Минеральный состав. Минеральный состав изучен методом порошковой дифрактометрии на рентгеновском дифрактометре MiniFlex II (Rigaku Corporation, Япония).

Рентгенофазовый анализ проведен с использованием Cu-Kα излучения. Напряжение на рентгеновской трубке – 30 кВ, ток трубки – 15 мА. Непрерывная скорость сканирования составляла 1°/мин. Диапазон сканирования по

углу 2θ от 2,5 до 60°. На приборе также установлен Ni селективно поглощающий фильтр для подавления линий K_{β} . Оценка качественного рентгенофазового состава была проведена с использованием базы данных ICDD 2010.

Химический состав. Химический состав изучался рядом методов. С помощью метода ИСП-АЭС опре-

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

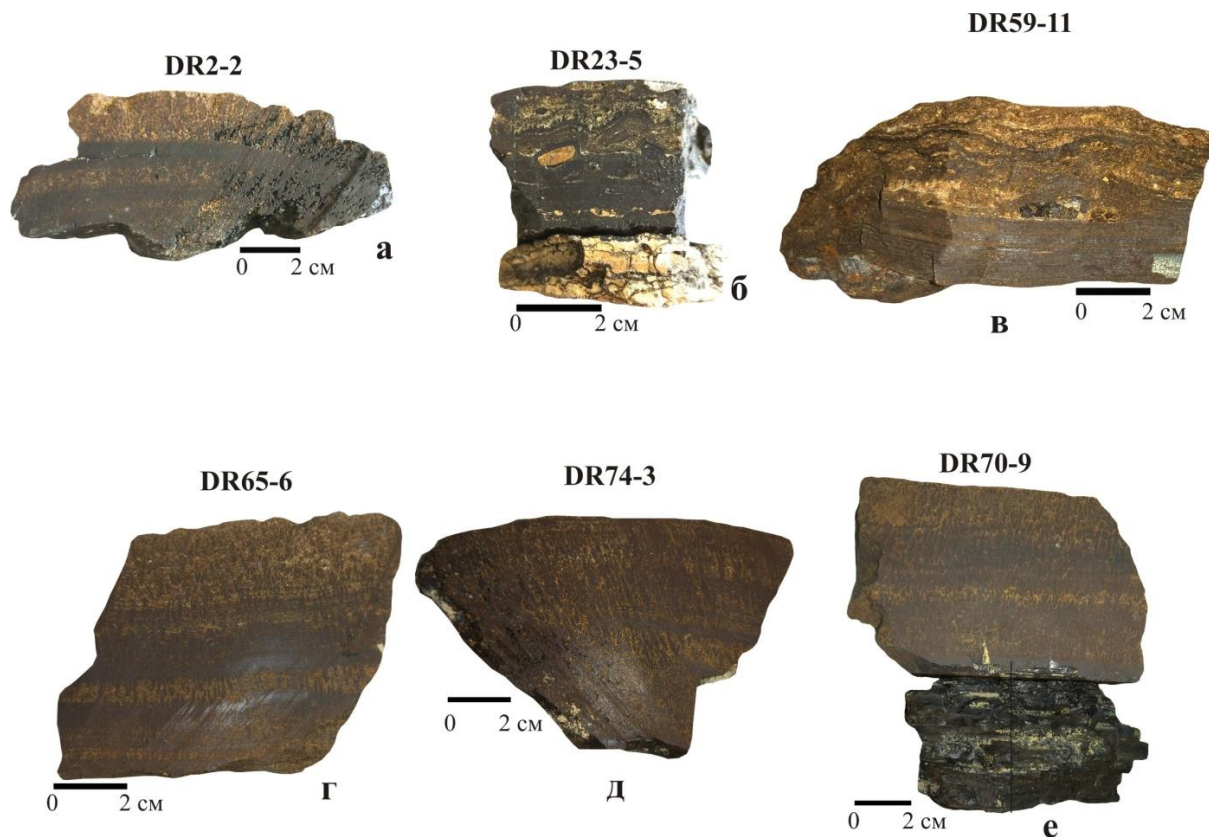


Рис. 2. Образцы железомарганцевых корок открытой части северной Пацифики: а) РЗ Амлия; б) РЗ Рат; в) РЗ Стейлмейт; г) гайот Детройт; д) гайот Сьюзей; е) гайот Ханзей

Fig. 2. Samples of ferromanganese crusts of the open part of the North Pacific: а) Amlia fault zone; б) Rat Fracture Zone; в) Stalemate Fracture Zone; г) Detroit Guyot; д) Suizei Guyot; е) Hanzei Guyot

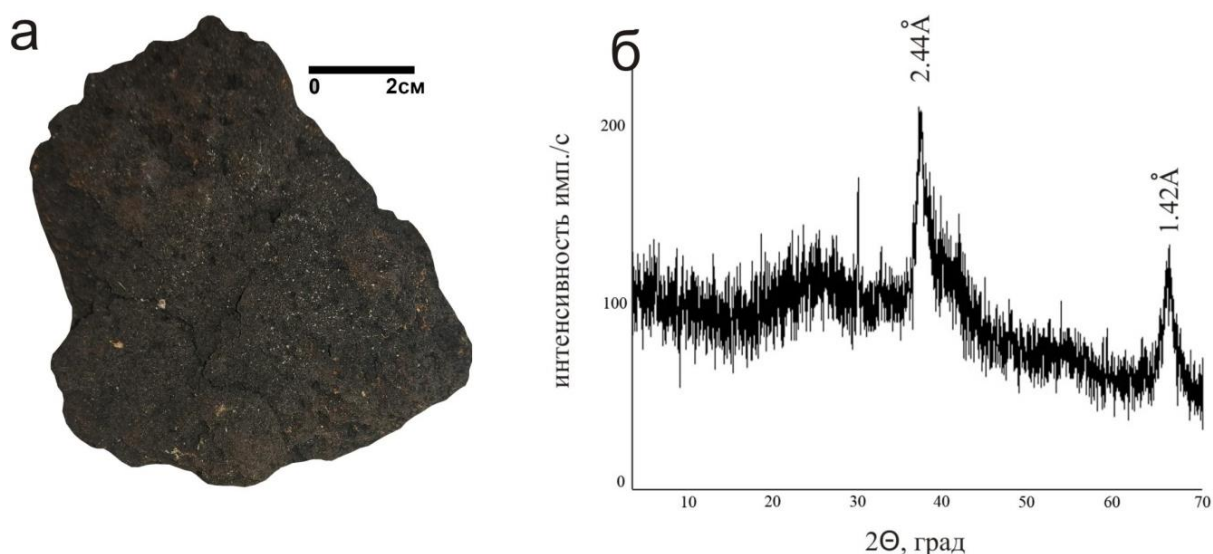


Рис. 3. Внешний вид (скол) образца с гайота Вулканолаг (а) и его дифрактограмма (б). Пики 2,44Å и 1,42Å соответствуют вернадиту (δMnO_2)

Fig. 3. Morphology (cleavage) of a sample from the Vulkanolog Guyot (а) and its X-Ray diffraction pattern (б). Peaks at 2,44Å and 1,42Å correspond to vernadite (δMnO_2)

Методом ИСП-АЭС измерения выполнены на спектрометре iCAP6500 Duo (Thermo Scientific, USA). Для градуировки прибора использовали многоэлементный сертифицированный раствор ICP Multi Element Standart IV (Merck, Германия), ИСП-МС – на квадрупольном масс-спектрометре Agilent 7700x (Agilent Technologies, Япония). Оценка и контроль качества результатов анализа проб осуществлялись по стандартным образцам состава железомарганцевой конкреции: ООПЕ 601 (ГСО5 373 90) и ООПЕ 602 (ГСО 5374-90).

Для определения содержания элементов в валовых пробах ЖМО применяли способ открытого кислотного разложения смеси высококислотных концентрированных кислот HF:HNO₃:HClO₄.

Все аналитические работы по изучению валового состава ЖМО были выполнены в Центре коллективного пользования Дальневосточного геологического института ДВО РАН (Владивосток).

Изучение изотопных составов Nd и Sr в ЖМО выполнено на базе чистых комнат в ЦКП «Геоаналитик» ИГТ УрО РАН (Екатеринбург). Пробы предварительно разлагались в смеси высококислотных концентрированных кислот HF:HNO₃:HClO₄, затем переводились в хлоридную форму. На этой стадии всё делалось из одной навески для обеих изотопных систем. Масса навески пробы из каждого образца рассчитывалась из необходимого количества элемента в источнике ионов масс-спектрометра (по 300 нг Sr и Nd). Таким образом, вес каждой пробы составил от 20 до 100 мг. Сухой остаток растворяли в 0,6 мл 2N HCl. Выделение проводилось методом ступенчатого элюирования: в 2N HCl выделялись породобразующие элементы, далее раствор менялся на 3,7 N HCl для выделения суммы редкоземельных элементов на катионите Dowex AG W50x8 (200–400 меш). Извлечение Nd из порции элюата суммы редкоземельных элементов проводилось на колонках, заполненных Eichrom Ln.spec со ступенчатым элюированием 0,15 N, 0,30 N HCl (выход Nd). Причем предварительные исследования показали, что при стандартной схеме элюирования в порцию Nd попадает большое количество Ba (концентрация этого элемента в ЖМО достигает 0,5 % и более), который препятствует ионизации и ухудшает сигнал Nd при масс-спектрометрии. Поэтому был увеличен промывной объем первой стадии элюирования 0,15 N HCl с 5 до 10 мл. Такой подход позволил практически полностью избавиться от Ba. Незначительные количества, которые попадали в пробу, выгорали при выходе на режим измерения Nd. Полученные порции элюата выпаривались и в соответствующих пропорциях наносились на предварительно очищенные рениевые ленты. Масс-спектрометрическое измерение изотопного состава Nd проводилось на многоколлекторном приборе Triton Plus. Для оценки инструментальной стабильности применяли международные стандарты LaJolla для Nd. Отношение ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd в стандарте во время работы составило 0,512758±0,000009 (2σ, n=6). Изотопные отношения нормализовались по отношению ¹⁴⁶Nd/¹⁴⁴Nd=0,7219. Погрешность измерения изотопного состава Nd в индивидуальном анализе не превышала 0,005 %.

Изучение изотопного состава Sr выполнялось в следующей последовательности. Материал высушивался и растворялся в 7N HNO₃ и после центрифугирования в виде прозрачного раствора вносился в хроматографическую колонку. Выделение Sr проводилось на колонке со смолой Sr (фирма Triskem) ступенчатым элюированием 7 N и 0,05 N HNO₃. Определение изотопных отношений проводилось на многоколлекторном масс-спектрометре Triton Plus в статическом режиме. Правильность методики измерения оценивалась с помощью международного стандарта Sr SRM-987: значение изотопного отношения ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 0,710250±0,000008 (2σ, n=12). Фракционирование масс корректировали путем нормализации по экспоненциальному закону по отношению ⁸⁸Sr/⁸⁶Sr, равному 8,3752. Ошибка измерения изотопного состава Sr составила 0,002 %.

Результаты

Минеральный состав. По данным рентгеновской дифрактометрии корки гайотов сложены вернадитом (δMnO₂) (табл. 1). Присутствие 10Å марганцевой фазы установлено в корках разломной зоны Pat в образце DR23-5. Среди нерудных минералов присутствуют кварц и плагиоклаз. В верхних слоях их количество возрастает. Максимальное содержание этих аксессуаров установлено в верхних слоях корки разломной зоны Стейлмейт (DR59-11/1), в которых марганцевые минералы не диагностируются рентгенофазовым методом (рис. 4).

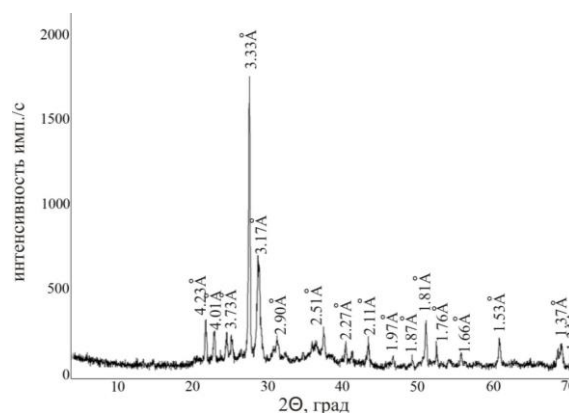


Рис. 4. Дифрактограммы образца DR59-11/1. Плагиоклаз – 4,01Å, 3,73Å, 3,17Å, 2,90Å, 2,51Å, 2,27Å, 1,97Å, 1,87Å, 1,76Å, 1,34Å; кварц – 4,23Å, 3,33Å, 2,11Å, 1,97Å, 1,81Å, 1,66Å, 1,53Å, 1,37Å

Fig. 4. X-ray diffractions of DR59-11/1 sample. Plagioclase – 4,01Å, 3,73Å, 3,17Å, 2,90Å, 2,51Å, 2,27Å, 1,97Å, 1,87Å, 1,76Å, 1,34Å; Quartz – 4,23Å, 3,33Å, 2,11Å, 1,97Å, 1,81Å, 1,66Å, 1,53Å, 1,37Å

Химический состав. Результаты анализа химического состава представлены в табл. 2. Содержание марганца и железа изменяется в пределах от 4,06 до 27,3 % и от 11,8 до 22,5 %, соответственно. При этом величина отношения Mn/Fe изменяется от 0,25 до 1,34. Максимальное количество марганца соответствует железомарганцевой корке гайота Вулканолог (B23-9-9/5), где определены минимальные концентрации Si (2,53 %) и Al (0,66 %), а максимум этих двух элементов состав-

ляет 21,5 и 4,63 %, соответственно, для образца DR59-11/1, где установлено наибольшее количество аллотигенной примеси и отсутствие окристаллизованных марганцевых минералов.

Таблица 2. Химический состав, а также значения ϵ_{Nd} и $^{87}Sr/^{86}Sr$ железомарганцевых корок

Table 2. Chemical composition, ϵ_{Nd} and $^{87}Sr/^{86}Sr$ of ferromanganese crusts

Номер образца Sample number	DR2-2	DR23-5	DR59-11/1	DR59-11/2	DR65-6/1	DR65-6/2	DR70-9/1	DR70-9/2	DR74-3	B23-9-9/5
<i>Макроэлементы/Macro elements (%)</i>										
Si	7,09	15,5	21,5	10,8	14,3	9,81	13,6	5,32	10,7	2,53
Al	1,49	3,82	4,63	2,02	2,95	1,87	2,82	0,87	2,39	0,66
Ca	2,09	2,23	2,07	1,84	1,70	1,85	1,77	2,15	1,91	2,81
Fe	18,4	11,8	16,2	20,0	20,2	22,5	21,2	21,5	21,2	16,2
K	0,61	0,96	0,75	0,56	0,76	0,50	0,71	0,43	0,67	0,56
Mg	1,01	1,33	1,10	0,93	0,99	0,95	1,00	0,96	1,07	1,22
Mn	21,2	15,8	4,06	16,2	10,2	15,0	10,3	21,8	13,9	27,3
Na	1,90	2,08	2,31	2,14	1,97	1,91	1,98	1,66	1,97	2,19
P	0,26	0,16	0,19	0,31	0,31	0,36	0,33	0,33	0,35	0,31
Ti	1,14	0,58	0,47	0,64	0,64	0,76	0,65	0,82	0,64	1,52
ППП	15,2	10,5	6,48	12,7	11,3	12,8	11,1	15,8	12,7	19,4
Mn/Fe	1,15	1,34	0,25	0,81	0,51	0,67	0,48	1,01	0,66	1,69
(Fe+Mn)/Ti	34,9	47,7	43,2	56,6	47,4	49,5	48,4	52,7	54,8	28,5
<i>Рудные элементы (г/т)/Ore elements (ppm)</i>										
Co	2829	1172	500	1176	1198	1291	1278	2490	1538	9458
Ni	2774	3607	226	1297	744	1582	799	3254	1371	6378
Cu	1052	2596	284	637	351	472	498	1109	395	935
Zn	436	500	301	487	451	616	485	712	471	677
Pb	1322	585	472	811	988	1304	1078	1903	1138	1852
Mo	437	357	25,9	445	206	509	195	986	281	458
V	525	344	348	621	477	658	500	815	554	490
<i>Микроэлементы (г/т)/Micro elements (ppm)</i>										
Li	4,64	22,6	9,69	5,62	7,83	4,34	6,84	2,27	7,91	1,55
Be	4,98	2,76	2,35	4,47	3,42	5,06	3,67	7,59	3,89	3,74
Sc	16,6	20,0	20,4	14,6	17,9	15,7	19,1	16,3	16,1	8,50
As	191	83,1	105	206	180	237	198	281	206	190
Rb	11,7	20,5	20,4	9,06	18,6	8,46	17,9	5,09	15,5	3,86
Sr	1316	833	659	1200	1075	1334	1084	1707	1212	1449
Hf	14,6	8,86	7,42	10,1	11,8	11,9	12,3	12,5	9,68	9,39
Ta	0,91	0,37	0,30	0,42	0,47	0,59	0,48	0,73	0,48	1,24
W	72,1	27,4	6,11	72,3	33,1	70,0	32,1	122	39,3	91,3
Tl	121	75,8	1,41	28,9	7,24	28,1	9,01	173	24,3	242
Th	118	36,5	27,7	41,2	50,5	32,3	58,4	29,8	62,3	25,6
U	10,7	5,36	3,16	9,48	7,41	9,90	7,44	13,0	8,97	11,2
Zr	890	545	496	756	735	850	796	1000	666	541
Nb	61,2	21,4	20,2	38,1	35,5	44,3	39,9	54,8	34,5	77
Te	17,3	5,97	4,84	10,3	9,55	12,7	11,1	15,3	11,1	158
Ba	1676	1738	812	1716	1338	1752	1320	2097	1259	1779
<i>Редкоземельные элементы (г/т)/Rare earth elements (ppm)</i>										
Y	191	90,1	67,2	196	152	213	154	225	179	176
La	382	132	125	317	237	347	249	408	283	282
Ce	2655	958	397	930	780	1131	890	1841	922	1791
Pr	116	38,0	31,9	78,4	55,0	77,0	59,9	111	67,8	49,4
Nd	406	149	129	315	224	315	240	400	273	197
Sm	99,5	39,1	29,9	74,7	52,3	71,0	55,0	93,9	62,5	41,4
Eu	22,5	9,58	7,34	18,5	13,2	18,0	12,6	20,9	15,9	10,4
Gd	89,8	38,1	30,1	79,3	58,2	78,0	54,3	88,7	68,2	47,5
Tb	14,1	5,83	4,34	11,6	8,12	11,5	8,33	14,0	9,73	7,44
Dy	68,6	30,8	22,6	62,3	44,3	62,8	44,8	73,1	52,1	42,5
Ho	12,1	5,35	3,95	11,5	8,14	11,8	8,25	13,5	9,70	8,89
Er	32,6	14,7	10,5	31,0	22,3	32,5	22,2	36,9	26,2	26,3
Tm	4,41	2,11	1,42	4,28	3,07	4,47	3,06	5,27	3,63	3,85
Yb	27,8	13,0	9,25	27,1	19,4	28,6	19,4	32,7	22,0	25,4
Lu	3,97	1,87	1,32	3,90	2,82	4,09	2,81	4,79	3,22	3,88
$\Sigma P3\text{Э}$	3936	1439	804	1965	1529	2193	1670	3147	1819	2539
Ce/Ce*	2,87	3,10	1,44	1,36	1,57	1,59	1,68	1,98	1,53	2,45
Eu/Eu*	1,12	1,16	1,15	1,13	1,11	1,13	1,08	1,08	1,14	1,13
Y/Ho _{sn}	0,56	0,60	0,60	0,60	0,66	0,64	0,66	0,59	0,65	0,76
ЛРЗЭ/ТРЗЭ LREE/HREE	1,17	0,85	1,06	0,88	0,88	0,85	0,95	0,98	0,92	0,54
ϵ_{Nd}	-3,1±0,1	-3,2±0,2	-2,3±0,2	-3,3±0,1	-3,3±0,1	-3,2±0,1	-3,3±0,1	-4,4±0,1	-3,6±0,1	-3,3±0,1
$^{87}Sr/^{86}Sr$	0,708563 ±0,000010	0,708520 ±0,000005	0,707973 ±0,000005	0,709021 ±0,000010	0,708780 ±0,000006	0,709110 ±0,000004	0,709047 ±0,000007	0,709141 ±0,000008	0,709042 ±0,000006	0,709190 ±0,000009

Концентрация фосфора изменяется в узком диапазоне от 0,16 до 0,36 %. Количество титана варьирует от 0,47 до 1,52 %. Причем максимальное значение соответствует образцу B23-9-9/5, а минимальное – образцу DR59-11/1. Максимальные потери при прокаливании также выявлены в корке с гайота Вулканолог, как следствие её пористого строения.

Содержание рудных элементов изменяется для Co от 500 до 9458 г/т, Ni – 226 до 6378 г/т, Cu – 284 до 2596 г/т, Zn – 301 до 712 г/т, Pb – 472 до 1903 г/т, Mo – 25,9 до 986 г/т, V – 344 до 815 г/т (табл. 2). Следует отметить, что минимальными концентрациями рудных элементов характеризуется верхняя часть образца корки P3 Стейлмейт, в которой установлено максимальное количество Al и Si. Из микроэлементов следует отметить значительное накопление Te (158 г/т) в корке гайота Вулканолог по отношению к коркам северной Пацифики, где его количество изменяется от 4,84 до 17,3 г/т (табл. 2). Остальные микроэлементы характеризуются близкими концентрациями (табл. 2), за исключением некоторых из них. Скандий в большей степени накапливается в корках северных областей Тихого океана (табл. 2) по отношению к его экваториальным акваториям. Минимальным количеством Li харак-

теризуется корка гайота Вулканолог – 1,55 г/т. В нижнем слое корки гайота Ханзей также установлена невысокая концентрация Li – 2,22 г/т. В остальных корках его количество в 5–10 раз выше.

Максимальная сумма P3Э (3936 г/т) соответствует образцу DR2-2, в котором концентрация церия достигает 2655 г/т (табл. 2). Для остальных корок эта величина изменяется в пределах 804–3147 г/т (табл. 2). Все образцы характеризуются положительной цериевой аномалией ($Ce/Ce^* = Ce_{sn}/(La_{sn} * 0,5 + Pr_{sn} * 0,5)$, индекс «sn» – нормировано относительно постаршейского австралийского сланца (PAAS, по [29]), которая изменяется от 1,36 до 3,10 (рис. 5, табл. 2). Максимальная её величина соответствует образцу P3 Рат (DR23-5), где концентрация церия равна 958 г/т. Европиевая аномалия ($Eu/Eu^* = Eu_{sn}/(Sm_{sn} * 0,5 + Gd_{sn} * 0,5)$) имеет также положительные значения, но изменяется в более узком диапазоне – 1,08–1,16 (табл. 2). Отношение нормированных по сланцу (PAAS) значений Y и Ho (Y/Ho_{sn}) также не демонстрирует сильных вариаций – 0,56–0,76. Отношение легких P3Э к тяжелым ($LP3Э/TP3Э_{sn} = (La/La_{sn} + 2 * Pr/Pr_{sn} + Nd/Nd_{sn}) / (Er/Er_{sn} + Tm/Tm_{sn} + Yb/Yb_{sn} + Lu/Lu_{sn})$) имеет более широкие пределы – 0,54–1,17.

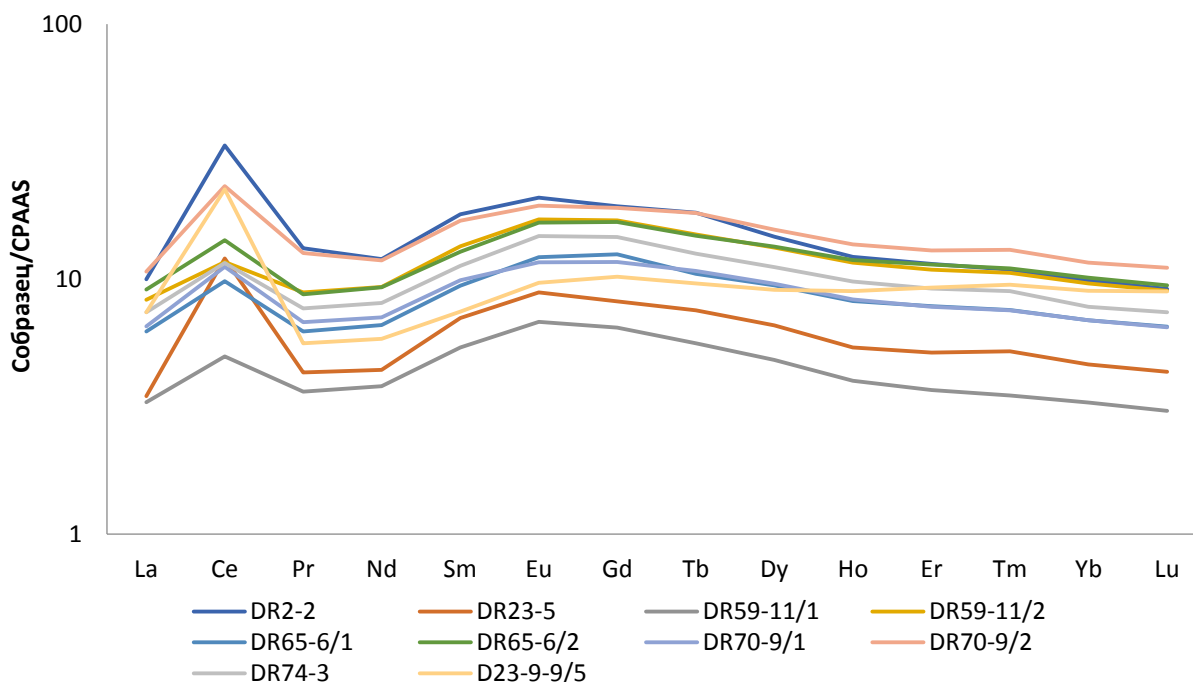


Рис. 5. Распределение нормированных по сланцу P3Э (PAAS) в железомарганцевых корках гайотов Императорского хребта и гайота Вулканолог

Fig. 5. Shale-normalized REE patterns in the ferromanganese crusts from the Emperor Ridge and Vulkanolog Guyots

Содержание неодима в пробах изменяется в широких пределах: от 130 до 400 г/т. Изотопный состав неодима, в пересчете на ϵ_{Nd} , варьирует в интервале от –4,4 до –2,3 (табл. 2). Минимальным значением ϵ_{Nd} характеризуется нижняя тонкослоистая часть (DR70-9/2) образца с гайота Ханзей, в котором наименьшее количество аллотигенной примеси среди корок северной Пацифики, а максимальное значение этой величины установлено в верхнем слое

(DR59-11/1) P3 Стейлмейт, который выделяется повышенным содержанием аллотигенного материала. Изотопный состав стронция изученных образцов укладывается в интервал от 0,70797 до 0,70919 (среднее 0,70885), причем большинство проб сосредоточено у значения 0,709. При этом содержание стронция изменяется почти в три раза – от 659 до 1707 г/т. Зависимости изотопного состава от концентрации Sr не отмечается.

Обсуждение

Морфология слоев железомарганцевых корок северной Пацифики имеет общие черты с хорошо изученными гидрогенными корками экваториальной части Тихого океана [15, 30]. Верхний рыжевато-коричневый слой исследуемых нами корок близок к «буроугольному» слою гидрогенных кобальтбогатых железомарганцевых корок (КМК) Магеллановых гор, а нижний черный слой образца гайота Ханзей подобен «антрацитовому» слою КМК [31]. Промежуточный «пористый» слой, широко распространенный в КМК экваториальной Пацифики, в высокоширотных корках установлен не был. Строение образца гайота Вулканолог (B23-9-9/5) напоминает редкий тип слоя КМК – «сахаристый» [30]. Для минерального состава этого слоя характерно присутствие 10\AA марганцевого минерала [30]. Однако при рентгеноструктурном анализе этого образца 10\AA фаза выявлена не была (рис. 3). Он сложен вернадитом, как и остальные образцы корок северной Пацифики, за исключением корки P3 Рат. В образце DR23-5 установлена 10\AA марганцевая фаза. Наличие 10\AA манганата в гидрогенных корках может объясняться локальными диагенетическими процессами [32, 33]. Присутствующее в корках вернадитового состава органическое вещество может восстанавливать Mn до его двухвалентного состояния. В результате будут формироваться асболан-бузерит и бузерит (диагенетические 10\AA минералы). Отсутствие четко диагностируемых марганцевых минералов в верхнем слое корки P3 Стейлмейт при концентрации Mn – 4,06 % объясняется большим количеством аллотигенной примеси и высокой скоростью роста этого слоя. В таких условиях происходит формирование аморфной марганцевой фазы, которая диагностируется рентгеноструктурным методом исследования. Таким образом, морфология и минеральный состав всех образцов, за исключением DR59-11/1, отвечают гидрогенному накоплению.

Концентрации марганца и железа, а также железомарганцевый модуль и величина отношения $(\text{Fe}+\text{Mn})/\text{Ti}$ изученных корок соответствуют гидрогенному накоплению [34]. В координатах Mn-Fe-(Co+Cu+Ni)x10 [35] часть образцов ложится в поле гидротермальных образований или находится на границе двух генетических типов (рис. 6). Эти образцы более железистые. Как известно, гидротермальные железомарганцевые образования имеют свой набор минералов [36], который резко отличается от гидрогенных образований. Расположение фигуративных точек химического состава железомарганцевых корок, сложенных вернадитом, в поле гидротермальных образований, скорее всего, указывает на высокую скорость роста этих образований и, как следствие, невысокие концентрации Co, Cu и Ni.

По содержанию Zn, Pb, V (табл. 2) исследуемые корки можно отнести к гидрогенным, так как гидротермальные образования характеризуются более низкими концентрациями этих элементов. Отличительной чертой гидрогенного накопления является деплецированность таких образований литием (≤ 10 г/т).

В диагенетических образованиях его количество в среднем варьирует от 100 до 300 г/т [15], а в гидротермальных образованиях его концентрация может повышаться до 1000 г/т [1].

Наличие положительной цериевой аномалии (табл. 2, рис. 5) указывает на окислительные условия формирования железомарганцевых корок. Такие условия характерны для гидрогенного накопления вещества [37]. Это же касается и величины европиевой аномалии (табл. 2), близкие значения которой наблюдаются в гидрогенных корках других регионов Мирового океана [37]. На генетических классификационных диаграммах зависимости величины Се аномалии от содержания Nd и от величины отношения Y к Ho [37] изученные образцы уверенно попадают в поле распространения гидрогенных образований (рис 7).

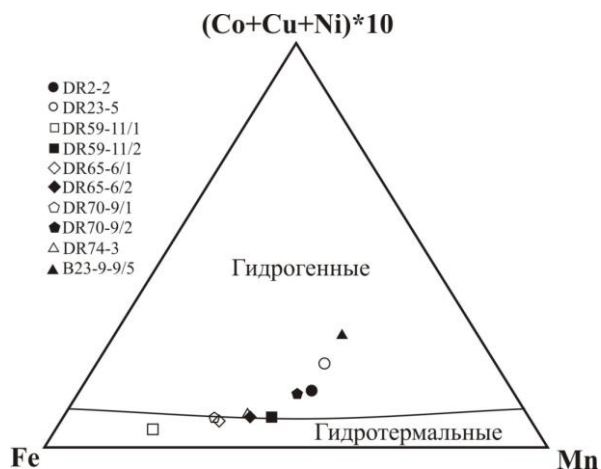


Рис. 6. Положение результатов химического анализа железомарганцевых корок Императорского хребта и гайота Вулканолог на треугольной диаграмме Mn-Fe-(Co+Cu+Ni)×10 [35]

Fig. 6. Fe–Mn deposits from the Emperor Ridge and Vulkanolog Guyots on the Mn-Fe-(Cu+Co+Ni)×10 ternary diagram [35]

Таким образом, исходя из морфологии образцов, их минерального и химического составов, а также распределения нормированных по PAAS редкоземельных элементов, можно заключить, что изучаемые образцы относятся к железомарганцевым коркам гидрогенного происхождения. Единственным отличием от КМК южных широт является более низкие концентрации Co, Ni, Te, но в некоторых образцах отмечается более высокая концентрация меди, молибдена, что может указывать на дополнительные источники, которые могут обезличиваться при валовой диагностике вещественного состава.

В северной Пацифике величина ϵ_{Nd} современной морской воды может изменяться от $-7,7$ на поверхности до $-5,4$ в глубоководной части (станция DE-4, глубина 5809 м [38]). Наиболее близко к этой станции располагаются образцы корок с P3 Амлия и Рат. Значение ϵ_{Nd} морской воды для интервала глубин драгирования этих P3 (табл. 1) составляет $-6,4$ [38], что в два раза ниже, чем в железомарганцевых корках P3 Амлия ($\epsilon_{\text{Nd}} -3,1$) и Рат ($\epsilon_{\text{Nd}} -3,2$). Для морской воды в

районе северных гайотов Императорского хребта ϵ_{Nd} составляет на поверхности $-0,1$, а на глубине 5408 м $-4,7$. На глубинах драгирования корок с гайотов

(табл. 1) величина ϵ_{Nd} изменяется от $-3,4$ до $-3,0$ [39]. Полученные нами значения ϵ_{Nd} в «буроугольных» слоях корок укладываются в этот интервал (табл. 2).

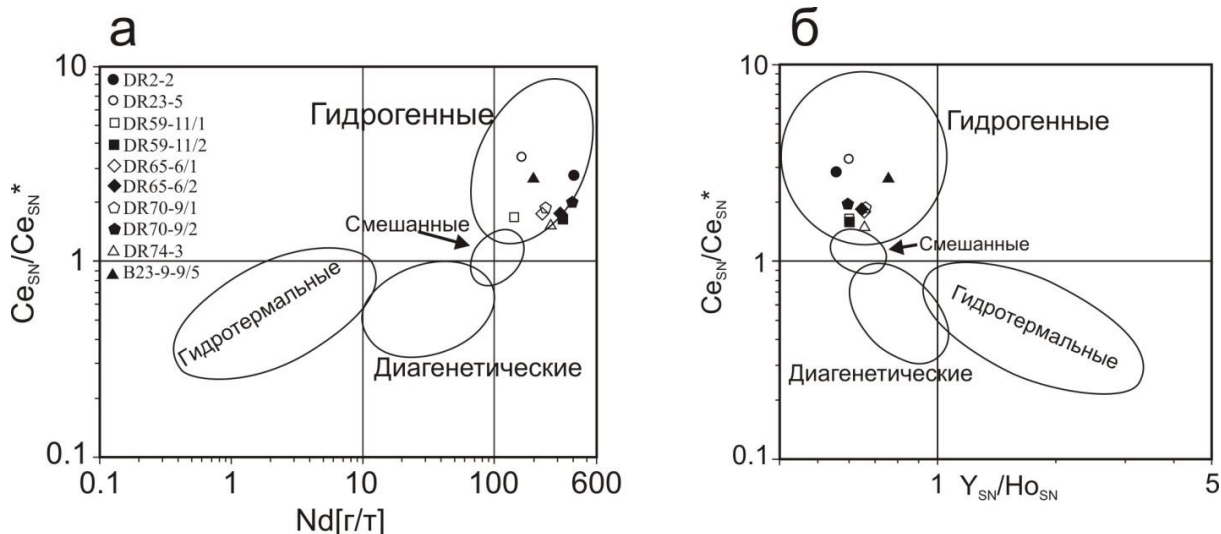


Рис. 7. Классификационные диаграммы зависимости величины Ce аномалии от содержания Nd (а) и от величины отношения Y к Ho (б) в железомарганцевых корках Императорского хребта и гайота Вулканолог

Fig. 7. Marine Fe-Mn (oxyhydrate) oxide deposits from the Emperor Ridge and Vulkanolog Guyot in graphs of (a) Ce_{SN}/Ce_{SN}^* ratio vs. Nd concentration and (б) Ce_{SN}/Ce_{SN}^* ratio vs. Y_{SN}/Ho_{SN} ratio

Скорость роста (R, мм/млн лет), рассчитанная как $R=0,68/(Co^n)^{1,67}$, где $Co^n=Co \times (50/Mn+Fe)$ [40], составляет для «буроугольного» слоя (DR70-9/1) корки гайота Ханзей 9,7 мм/млн лет. Исходя из толщины слоя в 55 мм формирование этого слоя началось $\approx 5,67$ млн лет назад, что близко возрастной границе миоцен/плиоцен. Для этого образца значение отношения $^{87}Sr/^{86}Sr$ в поверхностном (современном) слое равно 0,70905, а в интервале 60–65 мм оно составляет 0,70914. Изотопный состав стронция разновозрастных слоев, близкий к значению для современной морской воды, свидетельствует в пользу утверждения об обмене стронцием между ЖМО и водой [41], так как отношение $^{87}Sr/^{86}Sr$ в океане 5,7 млн лет назад составляло 0,709009 [21]. Изотопный состав неодаима в современном слое гайота Ханзей соответствует его значению в современной морской воде и составляет $-3,3$, а в «антрацитовом» слое эта величина равна $-4,4$ (табл. 2), что отражает изотопный состав морской воды в миоцене [42].

Обратная ситуация наблюдается при изучении корки с гайота Детройт (DR65-6/1 и DR65-6/2). Изотопный состав стронция поверхностного слоя ($^{87}Sr/^{86}Sr$ 0,708780) и в интервале 20–25 мм ($^{87}Sr/^{86}Sr$ 0,709110) имеет более широкие рамки. Последний характеризуется наиболее близким значением к современной морской воде (рис. 7). Величина ϵ_{Nd} этих двух проб крайне близка (табл. 2). Скорость роста этой корки по уравнению [40] в среднем равна 11,5 мм/млн лет, следовательно, формирование интервала 20–25 мм началось примерно 2,17 млн лет назад. В это время значение $^{87}Sr/^{86}Sr$ в морской воде составляло $\sim 0,709080$ [21]. Отношение $^{87}Sr/^{86}Sr$ в современном слое соответствует возрасту примерно 14–15 млн лет [21]. В дан-

ном случае такое различие в изотопном составе стронция объясняется наличием аллотигенных примесей в поверхностном слое образца с гайота Детройт. В то же время близкие значения ϵ_{Nd} указывают на неизменность изотопного состава неодаимных водных масс в этапы роста этих слоев. Влияние этой водной толщи прослеживается дальше на восток, где в пределах РЗ Рат и Амлия железомарганцевые корки характеризуются близким значением величины ϵ_{Nd} (табл. 2).

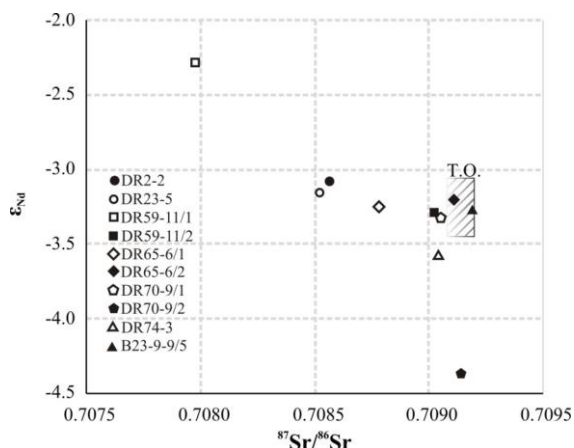


Рис. 8. Изотопный состав стронция и неодаима гидрогенных корок северной Пацифики. Заштрихованной областью с подписью T.O. обозначен изотопный состав современной морской воды

Fig. 8. Sr and Nd isotopes in hydrothermal ferromanganese crusts from the North Pacific. The isotopic composition of modern sea water is indicated with the shaded area labeled T.O.

Поверхностный слой и интервал 31–36 мм железомарганцевой корки РЗ Стейлмейт имеют разные величины отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ и ϵ_{Nd} (табл. 2). В современном слое этой корки отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ меньше, чем в нижнем слое (табл. 2). По изотопному составу неодама ситуация обратная: в поверхностном слое $\epsilon_{\text{Nd}} = -2,5$, а в подошвенном слое $\epsilon_{\text{Nd}} = -3,3$ (табл. 2). Более высокая величина ϵ_{Nd} и низкое отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ верхнего слоя этой корки является отражением высокого количества аллотигенной примеси. Подобное явление мы наблюдали при изучении изотопного состава неодама ЖМО Курильской островной дуги, где повышение ϵ_{Nd} в образце корки Вулкана 5.5 являлось следствием наличия в пробе обломков вулканитов [43]. Смещение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ происходит в сторону вулканических пород, что является отражением высокого количества кварцплагиоклазовой примеси в образце (рис. 4). Источником вещества с более низким изотопным отношением $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ могут служить породы Камчатки, а также Курильской островной дуги, для которых эта величина составляет $\sim 0,703$ [44, 45]. В свою очередь, по изотопному составу нижний слой корки РЗ Стейлмейт очень близок «буроугольным» слоям корок гайотов Императорского хребта и Магеллановых гор.

Изотопный состав Sr и Nd корки гайота Вулканолог полностью соответствует этим показателям современной глубинной морской воды Тихого океана, что указывает на отсутствие влияния аллотигенного материала на формирование вещественного состава этой корки.

Условия роста нижнего слоя корки гайота Ханзей отличались от современных. Это, в первую очередь, выражено в его морфологии (рис. 2), а также химическом и изотопном составе (табл. 2). По нашему мнению, причиной этому могло послужить закрытие Панамского пролива, которое датируется периодом с 13 до 2,6 млн лет назад [46]. Именно примерно пять млн лет назад произошло прекращение поставки североатлантических глубинных вод с низким значением ϵ_{Nd} в Тихий океан. Наши результаты хорошо согласуются с данными работы Х.Ф. Линга (H.F. Ling) с соавторами [42], показавших, что в период до 3–5 млн лет назад глубинные воды Пацифики были менее радиогенными по сравнению с современными, что напрямую свидетельствует о закрытии Панамского канала. В результате этого произошла глобальная перестройка океанических течений, что привело к изменению условий формирования железомарганцевых корок северной Пацифики.

Выводы

По условиям залегания, морфологии, а также результатам изучения минерального и химического со-

ставов исследуемые образования относятся к гидrogenным железомарганцевым коркам, наиболее перспективному твердому полезному ископаемому Мирового океана.

Полученные результаты по изотопному составу Nd современных слоев железомарганцевых корок показывают, что они характеризуются близкими значениями величины ϵ_{Nd} , которые изменяются от $-3,1$ до $-3,3$. Этот интервал может являться эталонным значением изотопного состава неодама в плиоцен – четвертичных слоях железомарганцевых корок северной Пацифики. Эта величина соответствует современной глубинной морской воде Тихого океана. Смещение величины ϵ_{Nd} является (1) отражением наличия аллотигенного материала, либо (2) указывает на изменение условий формирования железомарганцевых корок, но никак не смены генетического типа.

Нижний слой железомарганцевой корки с гайота Ханзей характеризуется минимальным значением величины ϵ_{Nd} , которое близко его значению для миоценовой глубинной морской воды Тихого океана. Это является основанием считать, что в миоцене на формирование вещественного состава железомарганцевых корок северной Пацифики оказывали влияние глубинные атлантические воды, поступающие через Панамский пролив. Прекращение их поставки в Тихий океан произошло примерно пять млн лет назад.

Отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в корках полностью контролируется внешними факторами: такими как (1) наличие аллотигенного материала и (2) обменом с морской водой. Последнее утверждение указывает на то, что изотопный состав стронция отдельных слоёв корок с крайней осторожностью можно использовать для датирования методом изотопной стратиграфии, что упоминалось ранее [47].

В виду большого количества алюмосиликатной примеси в образце DR59-11/1 однозначно диагностировать источник железомарганцевого вещества при изучении валовых изотопно – геохимических характеристик не представляется возможным. Для этого необходимо проводить изучение титульных минеральных фаз.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-27-00079, <https://rscf.ru/project/22-27-00079>.

Авторы благодарны Максиму Владимировичу Портнягину за переданные для изучения железомарганцевые корки, которые были драгированы в ходе экспедиции НИИС «Somme» So249 по проекту «БЕРИНГ», проводимой при финансовой поддержке Министерств образования и науки ФРГ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Батурич Г.Н. Руды океана. – М.: Наука, 1993. – 303 с.
2. Железо-марганцевые конкреции центральной части Тихого океана. – М.: Наука, 1986. – 340 с.
3. Гидротермальный рудогенез океанского дна / Ю.А. Богданов, А.П. Лисицын, А.М. Сагалевич, Е.Г. Гурвич. – М.: Наука, 2006. – 527 с.
4. Hein J.R., Koschinsky A., McInture B.R. Mercury- and silver-rich ferromanganese oxides, Southern California borderland: deposit model and environmental implications // *Economic Geology*. – 2005. – V. 100. – P. 1151–1168.
5. Low-temperature, shallow-water hydrothermal vent mineralization following the recent submarine eruption of Tagoro volcano (El Hierro, Canary Islands) / F.J. Gonzalez, B. Rincon-Tomas, L. Somoza, E. Santofimia, T. Medialdea, P. Madureira, E. Lopez-Pamo, J.R. Hein, E. Marino, C. de Ignacio, J. Reyes, M. Hoppert, J. Reitner // *Marine Geology*. – 2020. – V. 430. – 10633.
6. Microbial diversity of deep-sea ferromanganese crust field in the Rio Grande rise, southwestern Atlantic Ocean / N.M. Bergo, A.G. Bendia, J. Ferreira, B.J. Murton, F.P. Brandini, V.H. Pellizari // *Microbial Ecology*. – 2021. – V. 82 (2). – P. 344–355.

7. Genesis and evolution of ferromanganese crusts from the summit of Rio Grande Rise, southwest Atlantic Ocean / M. Benites, J.R. Hein, K. Mizell, T. Blackburn, L. Jovane // *Minerals*. – 2020. – V. 10. – 349.
8. Evolution of a deep-water ferromanganese nodule in the South China Sea in response to Pacific deep-water circulation and continental weathering during the Plio-Pleistocene / Y. Zhong, Z. Chen, J.R. Hein, F.J. Gonzalez, Z. Jiang, X. Yang, J. Zhang, W. Wang, X. Shi, Z. Liu, Q. Liu // *Quaternary Science Review*. – 2020. – V. 229. – 106106.
9. Батурин Г.Н. Геохимия железо-марганцевых конкреций океана. – М.: Наука, 1986. – 328 с.
10. Formation of Fe–Mn crusts within a continental margin environment / T. Conrad, J.R. Hein, A. Paytan, D.A. Clague // *Ore Geol. Rev.* – 2017. – V. 87. – P. 25–40.
11. Nd–Sr isotopic and REE constraints on the genesis of hydrothermal manganese crusts in the Galapagos / N. Clauer, P. Stille, C. Bonnot-Courtois, W.S. Moore // *Nature*. – 1984. – V. 311. – P. 743–745.
12. Modeling the distribution of Nd isotopes in the oceans using an ocean general circulation model / K.M. Jones, S.P. Khatiwala, S.L. Goldstein, S.R. Hemming, T. van de Flierdt // *Earth and Planetary Science Letters*. – 2008. – V. 272. – P. 610–619.
13. Towards explaining the Nd paradox using reversible scavenging in an ocean general circulation model / M. Siddall, S. Khatiwala, T. van de Flierdt, K. Jones, S.L. Goldstein, S. Hemming, R.F. Anderson // *Earth and Planetary Science Letters*. – 2008. – V. 274. – P. 448–461.
14. Response of the Pacific inter-tropical convergence zone to global cooling and initiation of Antarctic glaciation across the Eocene Oligocene Transition / K. Hyeong, J. Kuroda, I. Seo, P.A. Wilson // *Sci. Rep.* – 2016. – 30647.
15. Deep-ocean mineral deposits as a source of critical metals for high- and green-technology applications: comparison with land-based resources / J.R. Hein, K. Mizell, A. Koschinsky, T.A. Conrad // *Ore Geology Reviews*. – 2013. – V. 51. – P. 1–14.
16. Jacobsen S.B., Wasserburg G.J. Sm–Nd isotopic evolution of chondrites // *Earth Planet. Sci. Lett.* – 1980. – V. 50. – P. 139–155.
17. Isotopic Nd compositions and concentrations of the lithogenic inputs into the ocean: a compilation, with an emphasis on the margins / C. Jeandel, T. Arsouze, F. Lacan, P. Téchiné, J.-C. Dutay // *Chem. Geol.* – 2007. – V. 239. – P. 156–164.
18. Stordal M.C., Wasserburg G.J. Neodymium isotopic study of Baffin Bay water: sources of REE from very old terranes // *Earth Planet. Sci. Lett.* – 1986. – V. 77. – P. 259–272.
19. The distribution of neodymium isotopes and concentrations in the Eastern Equatorial Pacific: water mass advection versus particle exchange / P. Grasse, T. Stichel, R. Stumpf, L. Stramma, M. Frank // *Earth Planet. Sci. Lett.* – 2012. – V. 353–354 (0). – P. 198–207.
20. Formation of «Southern Component Water» in the Late Cretaceous: evidence from Nd-isotopes / S.A. Robinson, D.P. Murphy, D. Vance, D.J. Thomas // *Geology*. – 2010. – V. 38 (10). – P. 871–874.
21. Strontium isotope stratigraphy / J.M. McArthur, R.J. Howarth, G.A. Shields, Y. Zhou // *Geologic Time Scale. Ch. 7* / Eds. F.M. Gradstein, J.G. Ogg, M.D. Schmitz, G.M. Ogg. – Elsevier, 2020. – P. 211–238.
22. RV SONNE Fahrtbericht / Cruise Report SO249 BERING – Origin and Evolution of the Bering Sea: an Integrated Geochronological, Volcanological, Petrological and Geochemical Approach, Leg 1: Dutch Harbor (U.S.A.) / Eds. R. Werner, K. Hoernle, F. Hauff, M. Portnyagin, G. Yagodinsky, A. Ziegler. – Petropavlovsk-Kamchatsky (Russia), 05.06.2016–15.07.2016, Leg 2: Petropavlovsk-Kamchatsky (Russia) – Tomakomai (Japan), 16.07.2016–14.08.2016. Geomar Report, N. Ser. 030; Geomar Helmholtz – Zentrum für Ozeanforschung; Kiel. – Germany, 2016. – 451 p.
23. Clague D., Dalrymple G.B. The Hawaiian-Emperor volcanic chain. P. I. Geologic evolution. USGS professional paper 1350. – 1987. – P. 5–54.
24. Role of the Aleutian Arc and NW Pacific seafloor in Pacific – wide plate reorganization in the Paleogene / K. Hoernle, B.R. Jicha, D. Müller, M. Portnyagin, R. Werner, F. Hauff, R. Bezdard, T.W. Höfig, G. Yagodinski // *American Geophysical Union. Fall Meeting*. – 2019. – abstract #T51A-02.
25. Proceedings ODP, Sci. Results / Eds. D.K. Rea, L.A. Basov, D.W. Scholl, J.F. Allan. – V. 145: College Station, TX (Ocean Drilling Program). – 690 p.
26. The Emperor Seamounts: southward motion of the Hawaiian Hotspot Plume in Earth's mantle / J.A. Tarduno, R.A. Duncan, D.W. Scholl, R.D. Cottrell, B. Steinberger, Th. Thordarson, B.C. Kerr, C.R. Neal, F.A. Frey, M. Torii, C. Carvallo // *Science*. – 2003. – V. 301. – P. 1064–1069.
27. Plume–ridge interaction induced migration of the Hawaiian-Emperor seamounts / W. Sun, C.H. Langmuir, N.M. Ribe, L. Zhang, S. Sun, H. Li, C. Li, W. Fan, P.J. Tackley, P. Sanan // *Science Bulletin*. – 2021. – V. 66. – № 16. – P. 1691–1697.
28. Брусиловский Ю.В., Городницкий А.М., Соколов Б.А. Время формирования Магеллановых подводных гор (Тихий океан) по данным геомагнитного изучения // Доклады Академии наук СССР. – 1992. – Т. 322. – № 1. – С. 61–63.
29. McLennan S.M. Rare earth elements in sedimentary rocks: influence of provenance and sedimentary processes // *Geochemistry and mineralogy of the rare earth elements (Reviews in Mineralogy. V. 21)* / Eds. B.R. Lipin, G.A. McKay. – Washington: D.C. Mineralogical Society of America, 1989. – P. 169–200.
30. Мельников М.Е. Месторождения кобальтоносных марганцевых корок. – Геленджик: ФГУГП ГНЦ «Южморгеология», 2005. – 230 с.
31. Мельников М.Е., Плетнев С.П. Возраст и условия формирования кобальтоносных марганцевых корок на гайотах Магеллановых гор // *Литология и полезные ископаемые*. – 2013. – № 1. – С. 3–16.
32. О новых минеральных фазах в океанических марганцевых микроконкрециях / Ф.В. Чухров, А.И. Горшков, А.В. Сивцова, В.В. Березовская // *Изв. АН СССР. Сер. геол.* – 1979. – № 1. – С. 83–90.
33. Чухров Ф.В., Горшков А.И., Дриц В.А. Гипергенные окислы марганца. – М.: Наука, 1989. – 208 с.
34. Гайоты Западной Пацифики и их рудоносность / Ю.Г. Волохин, М.Е. Мельников, Э.Л. Школьник и др. – М.: Наука, 1995. – 368 с.
35. Bonatti E., Kreamer T., Rydell H. Classification and genesis of submarine iron manganese deposits // *Ferromanganese deposits on the ocean floor*. – Wash.: Nat Sci. Found., 1972. – P. 149–165.
36. Вещественный состав и распределение РЗЭ в железомарганцевых корках подводных возвышенностей Белаяевского и Медведея (Японское море) / П.Е. Михайлик, Е.В. Михайлик, Н.В. Зарубина, Н.Н. Баринов, В.Е. Съедин, Е.П. Леликов // *Тихоокеанская геология*. – 2014. – № 3. – С. 3–16.
37. Discriminating between different genetic types of marine ferromanganese crusts and nodules based on rare earth elements and yttrium / M. Bau, K. Schmidt, A. Koschinsky, J.R. Hein, T. Kuhn, A. Usui // *Chemical Geology*. – 2014. – V. 381. – P. 1–9.
38. Cerium and neodymium isotope ratios and REE patterns in seawater from the North Pacific Ocean / H. Shimizu, K. Tachikawa, A. Masuda, Y. Nozaki // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1994. – V. 58. – № 1. – P. 323–333.
39. Piepgras D.J., Jacobsen S.B. The isotopic composition of neodymium in the North Pacific // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1988. – V. 52. – Iss. 6. – P. 1373–1381.
40. Manheim F.T., Lane-Bostwick C.M. Cobalt in ferromanganese crusts as a monitor of hydrothermal discharge on the sea floor // *Nature*. – 1988. – V. 335. – P. 59–62.
41. VonderHaar D.L., Mahoney J.J., McMurtry G.M. An evaluation of strontium isotopic dating of ferromanganese oxides in a marine hydrogenous ferromanganese crust // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1995. – V. 59. – № 20. – P. 4267–4277.
42. Evolution of Nd and Pb isotopes in Central Pacific seawater from ferromanganese crusts / H.F. Ling, K.W. Burton, R.K. O'niions, B.S. Kamber, F. von Blanckenburg, A.J. Gibb, J.R. Hein // *Earth and Planetary Science Letters*. – 1997. – V. 146 (1–2). – P. 1–12.
43. Генезис и изотопный состав Nd железомарганцевых образований Охотского моря и Курильской островной дуги / П.Е. Михайлик, И.А. Вишневецкая, Ю.М. Иванова, Е.В. Михайлик, М.Г. Блохин, М.В. Червяковская, В.А. Рашидов, Кс. Рен // *Геология и геофизика*. – 2021. – Т. 62. – № 9. – С. 1309–1326.
44. Магматические источники четвертичных лав Курильской островной дуги: новые данные по изотопии стронция и неодима /

- Ю.А. Мартынов, Дж.И. Кимура, А.И. Ханчук, А.В. Рыбин, А.А. Чашин, А.Ю. Мартынов // Доклады академии наук. – 2007. – Т. 416. – № 5. – С. 670–675.
45. Provenance of terrigenous detritus of the surface sediments in the Bering and Chukchi Seas as derived from Sr and Nd isotopes: implications for recent climate change in the Arctic regions / Y. Asahara, F. Takeuchi, K. Nagashima, N. Harada, K. Yamamoto, K. Oguri, O. Tadai // Deep Sea Research. P. II: Topical Studies in Oceanography. – 2012. – V. 61–64. – P. 155–171.
46. Closure of the Panama Seaway during the Pliocene: implications for climate and Northern Hemisphere glaciation / D.J. Lunt, P.J. Valdes, A. Haywood, I.C. Rutt // Climate Dynamics. – 2008. – V. 30 (1). – P. 1–18.
47. Henderson G.M., Burton K.W. Using (234U/238U) to assess diffusion rates of isotope tracers in ferromanganese crusts // Earth Planet. Sci. Lett. – 1999. – V. 70. – P. 169–179.

Поступила 05.10.2022.

Прошла рецензирование 24.10.2022 г.

Информация об авторах

Михайлик П.Е., кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник лаборатории региональной геологии и тектоники Дальневосточного геологического института ДВО РАН.

Вишневская И.А., кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник лаборатории изотопной геохимии и геохронологии Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН.

Михайлик Е.В., кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник лаборатории региональной геологии и тектоники Дальневосточного геологического института ДВО РАН.

Рашидов В.А., кандидат технических наук, старший научный сотрудник лаборатории петрологии и геохимии Института вулканологии и сейсмологии ДВО РАН.

Савельев Д.П., кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник лаборатории петрологии и геохимии Института вулканологии и сейсмологии ДВО РАН.

Солошенко Н.Г., научный сотрудник лаборатории физических и химических методов исследования Института геологии и геохимии им. А.Н. Заварицкого УО РАН.

UDC 553.078:553.065(265.3)

Sr AND Nd ISOTOPES IN HYDROGENETIC FERROMANGANESE CRUSTS FROM THE NORTH PACIFIC

Pavel E. Mikhailik¹,
mikhailik@fegi.ru

Irina A. Vishnevskaya²,
vishnevskaya@geokhi.ru

Evgeniy V. Mikhailik¹,
mikhailik@list.ru

Vladimir A. Rashidov³,
rashidva@kscnet.ru

Dmitry P. Savelyev³,
savelyev@kscnet.ru

Natalya G. Soloshenko⁴,
nats_igg@mail.ru

¹ Far East Geological Institute FEB RAS,
159, Prospekt 100-letiya Vladivostoka, Vladivostok, 690022, Russia.

² Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, RAS,
19, Kosygin street, Moscow, 119334, Russia.

³ Institute of Volcanology and Seismology FEB RAS,
9, Piip boulevard, Petropavlovsk-Kamchatsky, 683006, Russia.

⁴ Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry, UB RAS,
15, Akademik Vonsovsky street, Ekaterinburg, 620016, Russia.

The relevance of the study is caused by the need to get knowledge of the fundamental scientific problem – the ferromanganese precipitation of the World Ocean. Marine ferromanganese deposits are records of sedimentation conditions in the past as well as promising mineral raw materials. Their formation is carried out under various processes, which are reflected in the bulk and isotopic composition of ferromanganese deposits. Currently, the least studied region of the Pacific Ocean is its northern segment.

The main aim of the research is to study Sr and Nd isotopic composition of the ferromanganese crusts from the Northern Pacific, formed under low detrital influx.

Methods: litho-morphology; x-ray diffraction – determination of the mineral composition; mass spectrometric – determination of the chemical and isotopic composition.

Results. Ferromanganese deposits of the guyots of the northern part of the Imperial Range (Detroit, Suzei, Hanzei) and the Amliya, Rat and Stailmate fracture zones, as well as the Vulkanolog Guyot (Magellan Seamounts), as a comparative material, were studied. Based on the mineralogical and geochemical bulk compositions, the studied ferromanganese deposits are classified as hydrogenetic ferromanganese crusts. The strontium isotopic composition of the studied samples is in the range from 0,70797 to 0,70919 (average 0,70885), with most of the samples concentrated at 0,709. At the same time, the content of strontium changes almost three times from 660 to 1700 ppm. The dependence of the isotopic composition on the concentration is not observed. The displacement of ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr occurs towards volcanic rocks, which reflects the high amount of quartz-plagioclase admixture in the sample. The isotopic composition of neodymium, in terms of ϵ_{Nd} , varies in the range from –3,5 to –3,0, which corresponds to the modern deep seawater of the North Pacific. An increase in ϵ_{Nd} to –2,3 corresponds to a sample with the maximum terrigenous admixture. The minimum value of ϵ_{Nd} (–4,4) was found in the bottom layer of the ferromanganese crust from the Hanzei Guyot. This value corresponds to the Miocene North Pacific Deep water. This is a reason to believe that in the Miocene the formation of the bulk composition of the North Pacific ferromanganese crusts was under North Atlantic Deep Waters entering through the Panama Gateway. The end of North Atlantic Deep Waters delivery to the Pacific was finished about five million years ago.

Key words:

North Pacific, Emperor Ridge, fractures zones, ferromanganese crusts, isotopes, strontium, neodymium.

The study was supported by the grant of the Russian Science Foundation no. 22-27-00079, <https://rscf.ru/project/22-27-00079/>. The authors are grateful to Maxim V. Portnyagin for donating ferromanganese crusts that were dredged during the expedition of R/V «Sonne» So249 under the «BERING» project, which was carried out with the financial support of the Ministries of Education and Science of Germany.

REFERENCES

- Baturin G.N. *Rudy okeana* [Ocean ores]. Moscow, Nauka Publ., 1993. 303 p.
- Zhelezomargantsevye konkretsiy tsentralnoy chasti Tikhogo okeana* [Ferromanganese nodules of the Central Pacific]. Moscow, Nauka Publ., 1986. 340 p.
- Bogdanov Yu.A., Lisitsyn A.P., Sagalevich A.M., Gurchik E.G. *Gidrotermalny rudogenez okeanskogo dna* [Hydrothermal ore genesis of the ocean floor]. Moscow, Nauka Publ., 2006. 527 p.
- Hein J.R., Koschinsky A., McInture B.R. mercury- and silver-rich ferromanganese oxides, Southern California borderland: deposit model and environmental implications. *Economic Geology*, 2005, vol. 100, pp. 1151–1168.
- Gonzalez F.J., Rincon-Tomas B., Somoza L., Santofimia E., Medialdea T., Madureira P., Lopez-Pamo E., Hein J.R., Marino E., De Ignacio C., Reyes J., Hoppert M., Reitner J. Low-temperature, shallow-water hydrothermal vent mineralization following the recent submarine eruption of Tagoro volcano (El Hierro, Canary Islands). *Marine Geology*, 2020, vol. 430, 10633.
- Bergo N.M., Bendia A.G., Ferreira J., Murton B.J., Brandini F.P., Pellizari V.H. Microbial diversity of deep-sea ferromanganese crust field in the Rio Grande rise, southwestern Atlantic Ocean. *Microbial Ecology*, 2021, vol. 82 (2), pp. 344–355.
- Benites M., Hein J.R., Mizell K., Blackburn T., Jovane L. Genesis and evolution of ferromanganese crusts from the summit of Rio Grande Rise, southwest Atlantic Ocean. *Minerals*, 2020, vol. 10, 349.
- Zhong Y., Chen Z., Hein J.R., Gonzalez F.J., Jiang Z., Yang X., Zhang J., Wang W., Shi X., Liu Z., Liu Q. Evolution of a deep-water ferromanganese nodule in the South China Sea in response to Pacific deep-water circulation and continental weathering during the Plio-Pleistocene. *Quaternary Science Review*, 2020, vol. 229, 106106.
- Baturin G.N. *Geokhimiya zhelezomargantsevykh konkretsiy okeana* [Geochemistry of oceanic ferromanganese nodules]. Moscow, Nauka Publ., 1986. 328 p.
- Conrad T., Hein J.R., Paytan A., Clague D.A. Formation of Fe–Mn crusts within a continental margin environment. *Ore Geol. Rev.* 2017, vol. 87, pp. 25–40.
- Clauer N., Stille P., Bonnot-Courtois C., Moore W.S. Nd–Sr isotopic and REE constraints on the genesis of hydrothermal manganese crusts in the Galapagos. *Nature*, 1984, vol. 311, pp. 743–745.
- Jones K.M., Khatiwala S.P., Goldstein S.L., Hemming S.R., Van de Fliedert T. Modeling the distribution of Nd isotopes in the oceans using an ocean general circulation model. *Earth and Planetary Science Letters*, 2008, vol. 272, pp. 610–619.
- Siddall M., Khatiwala S., Van de Fliedert T., Jones K., Goldstein S.L., Hemming S., Anderson R.F. Towards explaining the Nd paradox using reversible scavenging in an ocean general circulation model. *Earth and Planetary Science Letters*, 2008, vol. 274, pp. 448–461.
- Hyeong K., Kuroda J., Seo I., Wilson P.A. Response of the Pacific inter-tropical convergence zone to global cooling and initiation of Antarctic glaciation across the Eocene Oligocene Transition. *Sci. Rep.*, 2016, 30647.
- 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, vol. 51, pp. 1–14.
- Jacobsen S.B., Wasserburg G.J. Sm–Nd isotopic evolution of chondrites. *Earth Planet. Sci. Lett.* 1980, vol. 50, pp. 139–155.
- Jeandel C., Arsouze T., Lacan F., Téchiné P., Dutay J.-C. Isotopic Nd compositions and concentrations of the lithogenic inputs into the ocean: a compilation, with an emphasis on the margins. *Chem. Geol.* 2007, vol. 239, pp. 156–164.
- Stordal M.C., Wasserburg G.J. Neodymium isotopic study of Baffin Bay water: sources of REE from very old terranes. *Earth Planet. Sci. Lett.* 1986, vol. 77, pp. 259–272.
- Grasse P., Stichel T., Stumpf R., Stramma L., Frank M. The distribution of neodymium isotopes and concentrations in the Eastern Equatorial Pacific: water mass advection versus particle exchange. *Earth Planet. Sci. Lett.* 2012, vol. 353–354 (0), pp. 198–207.
- Robinson S.A., Murphy D.P., Vance D., Thomas D.J. Formation of «Southern Component Water» in the Late Cretaceous: evidence from Nd-isotopes. *Geology*, 2010, vol. 38 (10), pp. 871–874.
- McArthur J.M., Howarth R.J., Shields G.A., Zhou Y. Strontium isotope stratigraphy. *Geologic Time Scale*. Ch. 7. Eds. F.M. Gradstein, J.G. Ogg, M.D. Schmitz, G.M. Ogg. Elsevier, 2020. pp. 211–238.
- RV SONNE Fahrtbericht / Cruise Report SO249 BERING – Origin and Evolution of the Bering Sea: an Integrated Geochronological, Volcanological, Petrological and Geochemical Approach, Leg 1: Dutch Harbor (U.S.A.) – Petropavlovsk-Kamchatsky (Russia), 05.06.2016–15.07.2016, Leg 2: Petropavlovsk-Kamchatsky (Russia) – Tomakomai (Japan), 16.07.2016–14.08.2016. Geomar Report, N. Ser. 030; Geomar Helmholtz – Zentrum für Ozeanforschung: Kiel. Eds. R. Werner, K. Hoernle, F. Hauff, M. Portnyagin, G. Yogodzinsky, A. Ziegler. Germany, 2016. 451 p.
- Clague D., Dalrymple G.B. The Hawaiian–Emperor volcanic chain. P. I. Geologic evolution. *USGS professional paper 1350*. 1987. pp. 5–54.
- Hemel K., Jicha B.R., Müller D., Portnyagin M., Werner R., Hauff F., Bezard R., Höfig T.W., Yogodzinski G. Role of the Aleutian Arc and NW Pacific seafloor in Pacific – wide plate reorganization in the Paleogene. *American Geophysical Union. Fall Meeting*, 2019. abstract #T51A-02.
- Proceedings ODP, Sci. Results*. Eds. D.K. Rea, L.A. Basov, D.W. Scholl, J.F. Allan. Vol. 145: College Station, TX (Ocean Drilling Program), 1995. 690 p.
- Tarduno J.A., Duncan R.A., Scholl D.W., Cottrell R.D., Steinberger B., Thordarson Th., Kerr B.C., Neal C.R., Frey F.A., Torii M., Carvallo C. The Emperor Seamounts: southward motion of the Hawaiian Hotspot Plume in Earth's mantle. *Science*, 2003, vol. 301, pp. 1064–1069.
- Sun W., Langmuir C.H., Ribe N.M., Zhang L., Sun S., Li H., Li C., Fan W., Tackley P.J., Sanan P. Plume–ridge interaction induced migration of the Hawaiian–Emperor seamounts. *Science Bulletin*, 2021, vol. 66, no. 16, pp. 1691–1697.
- Brusilovsky Yu.V., Gorodnitsky A.M., Sokolov B.A. Vremya formirovaniya Magellanovykh podvodnykh gor (Tikhoy okean) po dannym geomagnitnogo izucheniya [Formation time of the Magellanic Seamounts (Pacific Ocean) according to geomagnetic data]. *Doklady Akademii nauk SSSR*, 1992, vol. 322, no. 1, pp. 61–63.
- McLennan S.M. *Rare earth elements in sedimentary rocks: influence of provenance and sedimentary processes. Geochemistry and mineralogy of the rare earth elements (Reviews in Mineralogy, v. 21)*. Eds. B.R. Lipin, G.A. McKay. Washington, D.C. Mineralogical Society of America, 1989. pp. 169–200.
- Melnikov M.E. *Mestorozhdeniya kobaltonosnykh margantsevykh korok* [Deposits of cobalt-rich manganese crusts]. Gelendzhik, FGUP SSC «Yuzhmoreologiya» Publ., 2005. 230 p.
- Melnikov M.E., Pletnev S.P. Age and formation conditions of the Co-rich manganese crust on guyots of the Magellan seamounts. *Lithology and Mineral Resources*, 2013, vol. 48, no. 1, pp. 1–13.
- Chukhrov F.V., Gorshkov A.I., Sivtsova A.V., Berezovskaya V.V. O novykh mineralnykh fazakh okeanicheskikh margantsevykh mikrokonkretsiyakh [On new mineral phases of oceanic manganese microconcretions]. *Izv. Academy of Sciences of the USSR. Geological series*, 1979, no. 1, pp. 83–90.
- Chukhrov F.V., Gorshkov A.I., Drits V.A. *Gipergennye okisly margantsa* [Hypergene oxides of manganese]. Moscow, Nauka Publ., 1989. 208 p.
- Volkhin Yu.G., Melnikov M.E., Shkolnik E.L. *Patsifiki i ikh rudonosnost* [Guyots of the Western Pacific and their ore potential]. Moscow, Nauka Publ., 1995. 368 p.
- Bonatti E., Kreamer T., Rydell H. Classification and genesis of submarine iron manganese deposits. *Ferromanganese deposits on the ocean floor*. Wash., Nat. Sci. Found., 1972. pp. 149–165.
- Mikhailik P.E., Mikhailik E.V., Zarubina N.V., Barinov N.N., Sedin V.T., Lelikov E.P. Composition and distribution of REE in ferromanganese crusts of the Belyaevsky and Medvedev seamounts in the Sea of Japan. *Russian Journal of Pacific Geology*, 2014, vol. 8, no. 5, pp. 315–329.
- Bau M., Schmidt K., Koschinsky A., Hein J.R., Kuhn T., Usui A. Discriminating between different genetic types of marine ferromanganese crusts and nodules based on rare earth elements and yttrium. *Chemical Geology*, 2014, vol. 381, pp. 1–9.
- Shimizu H., Tachikawa K., Masuda A., Nozaki Y. Cerium and neodymium isotope ratios and REE patterns in seawater from the

- North Pacific Ocean. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1994, vol. 58, no. 1, pp. 323–333.
39. Piepgras D.J., Jacobsen S.B. The isotopic composition of neodymium in the North Pacific. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1988, vol. 52, Iss. 6, pp. 1373–1381.
 40. Manheim F.T., Lane-Bostwick C.M. Cobalt in ferromanganese crusts as a monitor of hydrothermal discharge on the sea floor. *Nature*, 1988, vol. 335, pp. 59–62.
 41. VonderHaar D.L., Mahoney J.J., McMurtry G.M. An evaluation of strontium isotopic dating of ferromanganese oxides in a marine hydrogenous ferromanganese crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, vol. 59, no. 20, pp. 4267–4277.
 42. Ling H.F., Burton K.W., O'Nions R.K., Kamber B.S., Von Blanckenburg F., Gibb A.J., Hein J.R. Evolution of Nd and Pb isotopes in Central Pacific seawater from ferromanganese crusts. *Earth and Planetary Science Letters*, 1997, vol. 146 (1–2), pp. 1–12.
 43. Mikhailik P.E., Vishnevskaya I.A., Mikhailik E.V., Blokhin M.G., Chervyakovskaya M.V., Rashidov V.A., Ren X. Genesis and Nd Isotope Composition of Ferromanganese Deposits of the Sea of Okhotsk and the Kuril Island Arc. *Russian Geology and Geophysics*, 2021, vol. 62, no. 9, pp. 1074–1087.
 44. Martynov Yu.A., Kimura J.-I., Khanchuk A.I., Rybin A.V., Chashchin A.A., Martynov A.Yu. Magmatic sources of Quaternary lavas in the Kuril island arc: new data on Sr and Nd isotopy. *Dokl. Earth Sci.*, 2007, vol. 417 (1), pp. 1206–1211.
 45. Asahara Y., Takeuchi F., Nagashima K., Harada N., Yamamoto K., Oguri K., Tadao O. Provenance of terrigenous detritus of the surface sediments in the Bering and Chukchi Seas as derived from Sr and Nd isotopes: Implications for recent climate change in the Arctic regions. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 2012, vol. 61–64, pp. 155–171.
 46. Lunt D.J., Valdes P.J., Haywood A., Rutt I.C. Closure of the Panama Seaway during the Pliocene: implications for climate and Northern Hemisphere glaciation. *Climate Dynamics*, 2008, vol. 30 (1), pp. 1–18.
 47. Henderson G.M., Burton K.W. Using ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) to assess diffusion rates of isotope tracers in ferromanganese crusts. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1999, vol. 70, pp. 169–179.

Received: 5 October 2022.
Reviewed: 24 October 2022.

Information about the authors

Pavel E. Mikhailik, Cand. Sc., senior researcher, Far East Geological Institute FEB RAS.

Irina A. Vishnevskaya, Cand. Sc., senior researcher, Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, RAS.

Evgeniy V. Mikhailik, Cand. Sc., senior researcher, Far East Geological Institute FEB RAS.

Vladimir A. Rashidov, Cand. Sc., senior researcher, Institute of Volcanology and Seismology FEB RAS.

Dmitry P. Savelyev, Cand. Sc., senior researcher, Institute of Volcanology and Seismology FEB RAS.

Natalya G. Soloshenko, researcher, Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry, UB RAS.