

ОКЕАНОЛОГИЯ

УДК 546.2:550.42:551.35

ВЫСОКОГЕРМАНИЕВЫЕ РУДНЫЕ КОРКИ ЯПОНСКОГО МОРЯ

© 2025 г. О. Н. Колесник^{1,*}, А. Н. Колесник¹, В. Т. Съедин¹,
Н. В. Зарубина², А. А. Карабцов²

Представлено академиком РАН Г.И. Долгих 28.03.2024 г.

Получено 28.03.2024 г.

После доработки 19.09.2024 г.

Принято к публикации 23.09.2024 г.

В Японском море обнаружены рудные корки с содержанием германия до 96 г/т, что в десятки раз превышает кларк для земной коры. Высокогерманиевые рудные корки драгированы совместно с вулканическими породами среднего и кислого состава, сложены преимущественно оксигидроксидами железа (гётит) и содержат германий в рассеянном состоянии.

Ключевые слова: германий, железомарганцевые корки и стяжения, Японское море

DOI: 10.31857/S2686739725010176 EDN: GVLWPD

ВВЕДЕНИЕ

Российской академии наук совместно с другими ведомствами, в целях обеспечения технологического суверенитета страны, поручено определить приоритеты долгосрочного развития минерально-сырьевой базы твёрдых полезных ископаемых. Германий входит в перечень основных видов стратегического минерально-сырья и, следовательно, находится в сфере приоритетного внимания [1]. На современном этапе изученности главными источниками германия считаются стратиформные полиметаллические и буроугольные месторождения (содержание германия в сфалерите превышает 100 г/т, в угле – 200 г/т) [2, 3].

Железомарганцевые конкреции и корки (железомарганцевые образования, ЖМО) на дне океанов и морей относятся к твёрдым полезным ископаемым и перспективны с точки зрения промышленного извлечения из них никеля, меди, кобальта, марганца и ряда других стратегически важных металлов. О распределении

в ЖМО германия известно крайне мало. Немногочисленные публикации касаются диагенетических, седиментационных (осадочных, гидрогенных), седиментационно-диагенетических ЖМО и свидетельствуют об общем низком содержании германия на уровне 1–2 г/т [4–6], что примерно соответствует кларку для верхней части континентальной земной коры. Кларк, по разным оценкам, составляет от 1.3 до 1.6 г/т [7]. Есть основания предполагать обогащение германием гидротермальных ЖМО. Содержание элемента в постмагматических высокотемпературных водных флюидах и минералообразующих растворах, которые формировали гидротермальную минерализацию различных месторождений, составляет в среднем 17 г/т при максимальном значении 930 г/т [8]. Ореол рассеяния германия в воде – надёжный индикатор разгрузки на морское дно гидротермальных растворов [9].

Цель нашего исследования – изучение особенностей распределения германия в ЖМО, сформировавшихся при участии гидротермального источника вещества.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ

Материалом для исследования послужили 29 образцов ЖМО с привершинных частей вулканических построек Японского моря и 9 образцов вулканических пород, слагающих эти постройки (рис. 1, 2; табл. 1). Материал драгирован в рейсах НИС “Первенец” 1975–1980 гг.

¹ Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичёва
Дальневосточного отделения Российской Академии наук,
Владивосток, Россия

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

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

и частично изучен [10–12]. Японское море расположено в зоне перехода континент–океан и известно интенсивным проявлением вулканической и поствулканической гидротермальной деятельности. ЖМО, развитые на вулканических постройках Японского моря, имеют гидротермально-осадочное происхождение [13] и связаны с вулканическими породами двух формационно-геохимических типов: пострифового (абсолютное большинство ЖМО) и окраинно-континентального [14]. Вулканические породы пострифового типа – это главным образом базальты. Они слагают вулканические постройки в глубоководных котловинах с новообразованной (суб)океанической корой кайнозойского возраста (мантийный базитовый вулканализм). В нашем исследовании данный тип вулканических пород представлен образцами с возвышенностью Галагана, Еванова, Гэбасс и горы Кольцо (см. рис. 1; табл. 1). Вулканические породы окраинно-континентального типа – это главным образом андезиты, дациты, риолиты, а также трахидациты и трахириолиты. Они слагают наложенные вулканические постройки в пределах крупных возвышенностей с древней протерозой-мезозойской (суб)континентальной корой (коровый андезит-риолитовый вулканализм). В нашем исследовании данный тип вулканических пород представлен образцами с возвышенности Криштофовича и хребта Северное Ямато (см. рис. 1; табл. 1).

Аналитические исследования выполнены в Приморском центре локального элементного и изотопного анализа ДВГИ ДВО РАН (Владивосток). Для элементного анализа пробы ЖМО и вулканических пород предварительно истирались, высушивались при температуре 105–110 °C до постоянного веса и подвергались открытому кислотному разложению ($\text{HF} + \text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$). Для проб ЖМО масса навески составляла 30 мг, для вулканических пород – 50 мг. Потери при прокаливании (ППП) и содержание кремния в пробах определялись методом гравиметрии, остальных макроэлементов – методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанный плазмой на спектрометре Thermo iCAP 7600 Duo (США). Содержание микроэлементов, включая германий, анализировалось методом масс-спектрометрии с индуктивно связанный плазмой на квадрупольном спектрометре Agilent 8800 (Япония) по ранее предложенной методике [15], оптимизированной для германия. Германий определялся по изотопу ^{74}Ge . Полиатомные интерференции от никеля, железа, калия и двузарядных редкоземельных элементов устранились

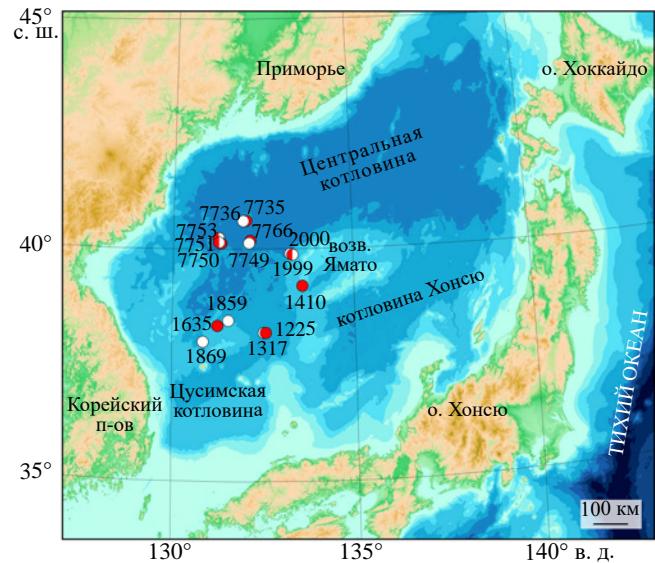


Рис. 1. Карта Японского моря с указанием наиболее крупных морфологических элементов дна и станций драгирования ЖМО (красные кружки) и вулканических пород (белые кружки). Станции 1635, 1859, 1869 – возвышенность Криштофовича. Станции 1410, 1999, 2000 – хребет Северное Ямато. Станции 1225, 1317 – возвышенность Галагана. Станции 7735, 7736 – возвышенность Гэбасс. Станции 7750, 7751, 7753 – возвышенность Еванова. Станции 7749, 7766 – гора Кольцо. Картографическая основа составлена по данным ГЕБКО 2022

за счёт коррекции фона с использованием стекловательной ячейки спектрометра, наполняемой гелием. Для контроля качества результатов определений химических элементов использовались зарубежные и отечественные стандартные образцы ЖМО и горных пород (табл. 2). Оценка точности результатов элементоопределений производилась по значениям относительного стандартного отклонения RSD. Для макроэлементов погрешность не превышала 2–5%, для большинства микроэлементов RSD составляло 15–20% и менее, для германия – менее 18% (табл. 2), что соответствует критериям качества выполнения количественного элементного анализа в геохимических исследованиях [17]. Составленные по ЖМО и вулканическим породам базы данных обрабатывались с помощью методов многомерной статистики (приложение). В ходе корреляционного анализа устанавливались связи германия с другими химическими элементами. С учётом наиболее сильных положительных связей в пространстве главных факторов выделялись геохимические группы,

Таблица 1. Содержание железа, марганца, кремния и германия в ЖМО и вулканических породах Японского моря

№ станции	Тип материала	Образцы, n	Анализы, n	Fe, мас. %	Mn, мас. %	Si, мас. %	Ge, г/т
Возвышенность Криштофовича							
1635	Железомарганцевые и железистые корки и стяжения	5	7	(6.63, 50.1) 24.7	(1.81, 31.4) 19.8	(4.4, 9.48) 7.01	(15.9, 96.3) 41.5
1859	Риолит	1	1	0.86	0.01	35.0	1.30
1869	Риолит	1	1	1.33	0.01	31.7	1.34
Хребет Северное Ямато							
1410	Железистые корки	10	10	(46.0, 54.4) 50.3	(0.06, 0.15) 0.09	(2.52, 9.13) 5.71	(15.0, 17.1) 16.0
1999	Железомарганцевые и марганцевые корки и стяжения	3	7	(0.68, 16.2) 6.97	(11.3, 50.7) 34.0	(1.74, 18.2) 8.64	(0.97, 7.85) 4.05
	Анdezит	1	1	5.59	0.10	25.1	1.07
2000	Анdezит	1	1	4.86	0.09	27.1	1.04
Возвышенность Евланова							
7750	Железомарганцевая корка	1	2	(13.1, 17.5) 15.3	(1.76, 13.9) 7.83	(21.4, 27.0) 24.2	(8.31, 10.4) 9.38
7751	Железомарганцевая корка	1	1	12.6	19.5	15.5	1.41
	Базальт	1	1	5.91	0.06	22.5	1.11
7753	Существенно марганцевые корки	4	8	(0.14, 7.09) 2.21	(28.0, 43.8) 38.0	(0.51, 12.0) 4.70	(0.55, 1.25) 0.82
	Базальт	1	1	7.82	0.08	21.8	1.12
Возвышенность Галагана							
1225	Железомарганцевая корка	1	3	(1.64, 9.02) 4.91	(7.65, 35.5) 23.0	(4.42, 16.9) 10.2	(2.33, 2.58) 2.45
1317	Базальт	1	1	6.88	0.06	21.8	1.18
Возвышенность Гэбасс							
7735	Марганцевая корка	1	1	0.10	42.5	0.70	1.66
7736	Базальт	1	1	6.77	0.13	22.8	0.83
Гора Кольцо							
7766	Марганцевые корки	3	4	(0.20, 1.77) 0.85	(35.7, 42.2) 39.4	(0.40, 5.90) 2.89	(0.45, 1.02) 0.70
7749	Базальт	1	1	6.45	0.07	22.1	0.80

Примечание. При наличии для одной станции более чем одного анализа, в скобках через запятую указаны минимальное и максимальное значение, под скобками – среднее значение. Полный химический состав ЖМО и вулканических пород приведён в приложении (табл. 1S; дополнительные материалы размещены в электронном виде по DOI статьи и на сайте редакции).

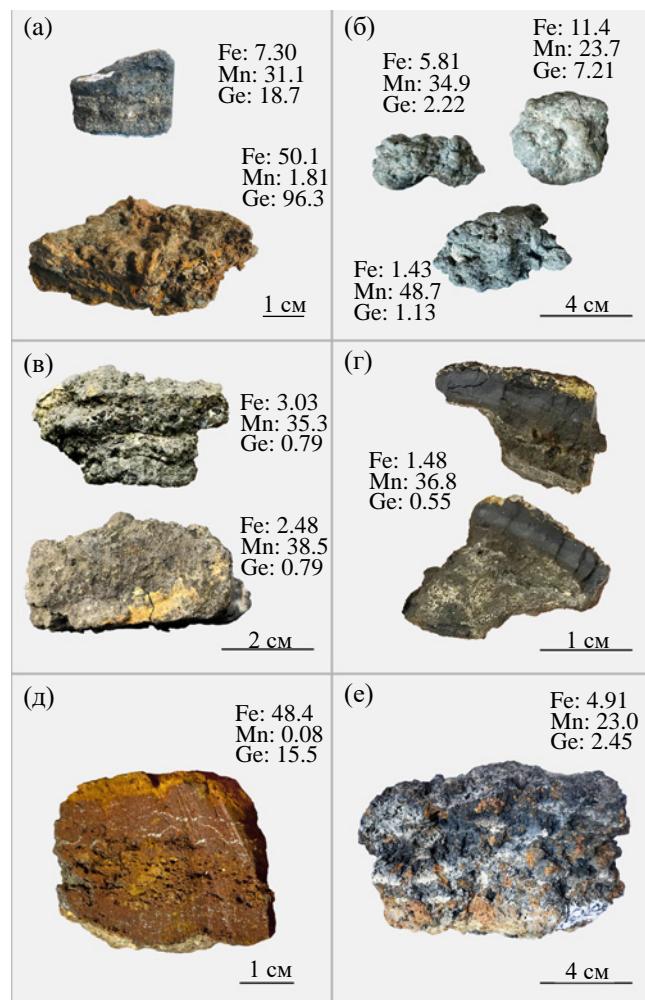


Рис. 2. Общий вид ЖМО Японского моря с указанием среднего содержания в них железа (мас. %), марганца (мас. %) и германия (г/т). а – станция 1635; б – станция 1999; в – станция 7753; г – станция 7766 (вид образца в сколе); д – станция 1410 (вид образца в спиле); е – станция 1225. Расположение станций см. на рис. 1

отмечалось положение германия. Поиск германийсодержащих минеральных фаз проводился в аншлифах ЖМО и вулканических пород с помощью микрозонда JXA-8100 (“JEOL”, Япония) с энергодисперсионным спектрометром по отработанной схеме [12]. Предел обнаружения элементов микрозондом составлял от 0.04 до 0.1 мас. %. Для контроля качества анализа использовался невстроенный набор стандартов из природных и синтетических материалов. Погрешность определения не превышала ± 10 отн. % при содержании элемента 1 мас. % и снижалась при более высоком содержании. Генетические построения для ЖМО выполнялись по геохимическим данным на основе ранее разработанных диаграмм [18, 19].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате проведённого исследования подтверждено присутствие в ЖМО Японского моря гидротермального вещества (рис. 3). Среднее содержание германия в ЖМО высокое (12 г/т), распределение неравномерное (стандартное отклонение $S = 18.2$ г/т) (см. табл. 1). Среди образцов с близкокларковым содержанием (преимущественно марганцевые корки на базальтах) выявлены высокогерманиевые образцы с содержанием до 96 г/т (преимущественно железистые корки на андезитах и риолитах). Содержание германия в высокогерманиевых образцах в несколько раз превышает максимальные известные нам значения для ЖМО (15 и 19 г/т) [6, 20] и в десятки раз больше кларка (от 1.3 до 1.6 г/т) [7]. Ранее показано, что марганцевые корки сложены главным образом тодорокитом и бёрнесситом, а железистые – гётитом [10–12]. В изученных образцах вулканических пород Японского моря содержание германия составляет

Таблица 2. Результаты определения германия в стандартных образцах ЖМО и горных пород, г/т

№ п/п	Стандартный образец	Аттестовано (а), скомпилировано* (с)	Найдено X ($n = 5$)	RSD, %
1	NOD-A-1 (марганцевая конкреция), США	<0.5 (с)	0.63 ± 0.04	2.87
2	NOD-P-1 (марганцевая конкреция), США	0.54–1.09 (с)	1.06 ± 0.29	17.87
3	JB-3 (базальт), Япония	1.19–1.23 (с)	1.27 ± 0.29	11.65
4	ГСО 8670-2005 (СГД-2а, габбро эссецитовое), Россия	1.3 ± 0.2 (а)	1.37 ± 0.13	4.86
5	ГСО 3333-85 (СГ-3, гранит), Россия	2.2 ± 0.4 (а)	2.23 ± 0.26	6.10

Примечание. * Скомпилированные значения взяты из интернет-ресурса GeoReM [16].

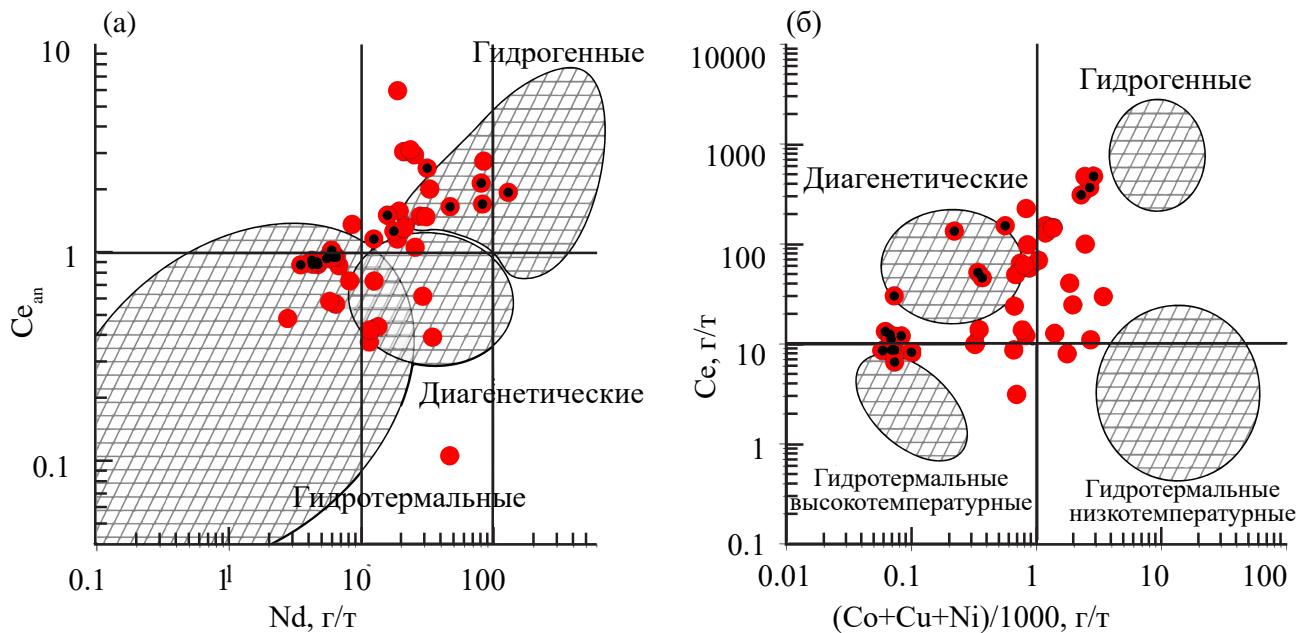


Рис. 3. Положение ЖМО Японского моря (красные кружки) на генетических диаграммах [18] (а) и [19] (б). Чёрными точками отмечены пробы с содержанием германия ≥ 15 г/т. Полный химический состав ЖМО приведён в приложении (см. электронное приложение, табл. 2S)

в среднем 1.09 г/т; распределение маловариативно, несмотря на присутствие в выборке разных по содержанию кремния пород – базальтов, андезитов и риолитов (стандартное отклонение $S = 0.18$ г/т). Малая вариативность согласуется с имеющимися представлениями о довольно равномерном распределении германия в различных типах магматических пород [2].

Результаты статистического анализа указывают на то, что главным фактором, контролирующим в ЖМО Японского моря содержание микроэлементов, является предпочтительное/избирательное соосаждение либо сорбция на оксигидроксидах железа и марганца разного генезиса (рис. 4 а, группы I и II соответственно). Наличие у германия положительной корреляции с железом ($r_{Ge-Fe}: 0.61$) и отрицательной корреляции с марганцем ($r_{Ge-Mn}: -0.52$) свидетельствует о накоплении германия на оксигидроксидах железа. Главным фактором, контролирующим содержание германия в подстилающих ЖМО вулканических породах, является, вероятно, содержание в этих породах кремния. Германий входит в группу кремния ($r_{Ge-Si}: 0.66$) и калия ($r_{Ge-K}: 0.70$) (рис. 4 б, группа I). В этой же группе находятся рубидий ($r_{Ge-Rb}: 0.64$), уран ($r_{Ge-U}: 0.67$), торий ($r_{Ge-Th}: 0.72$), лёгкие редкоземельные элементы ($r_{Ge-(La-Nd)}: 0.68-0.77$). Со всеми элементами группы магния и железа у германия отрицательная корреляция (см. рис. 4 б, группа II).

В ходе микрозондового анализа в ЖМО и вулканических породах Японского моря не зафиксировано ни одной минеральной фазы, содержащей германий. Очевидно, германий существует в рассеянном состоянии в количестве, не достигающем предела обнаружения прибора. Последнее согласуется с общепринятыми научными представлениями, согласно которым германий относится к редким рассеянным элементам и находится в природе в основном в виде примесей в породах и минералах [2].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Суммируя результаты проведённого исследования, можно заключить, что обнаружение среди ЖМО Японского моря высокогерманиевых железистых корок, сформировавшихся при участии гидротермального источника вещества, повышает интерес к дальнейшему изучению поведения германия в металлоносных отложениях и, в частности, в гидротермальных железистых корках. В настоящее время в общей группе океанских и морских ЖМО гидротермальные рудные корки сильно уступают по минерально-сыревому потенциалу негидротермальным глубоководным железомарганцевым конкрециям и кобальтоносным марганцевым коркам.

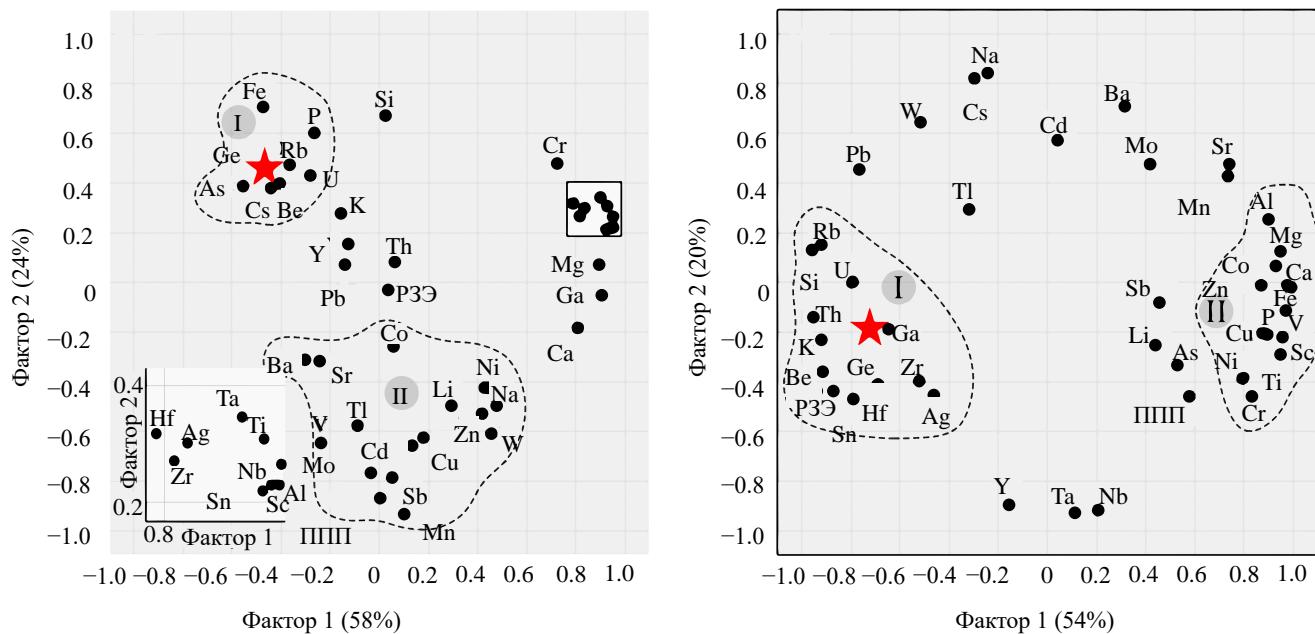


Рис. 4. Графики факторных нагрузок для германия, других химических элементов и потерь при прокаливании (ППП) в ЖМО (а) и вулканических породах (б) Японского моря. Основные группы элементов выделены пунктирной линией, их номера – римскими цифрами. Полный химический состав и корреляционные матрицы для ЖМО и вулканических пород приведены в приложении (см. электронное приложение, табл. 3S)

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено за счёт гранта РНФ № 23-27-00004, <https://rscf.ru/project/23-27-00004/>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Бортников Н. С., Волков А. В., Галямов А. Л., Викентьев И. В., Аристов В. В., Лаломов А. В., Мурашов К. Ю. Минеральные ресурсы высокотехнологичных металлов в России: состояние и перспективы развития // Геология рудных месторождений. 2016. Т. 58. № 2. С. 97–119.
- Иванов В. В., Кац А. Я., Костин Ю. П., Мейтров Е. С., Соловьев Е. Б. Промышленные типы природных концентраций германия. М.: Недра, 1984. 246 с.
- Frenzel M., Ketris M. P., Gutzmer J. On the geological availability of germanium // Mineralium Deposita. 2014. V. 49. P. 471–486.
- Волков И. И., Соколов В. С. Германий в железо-марганцевых конкрециях современных осадков // Литология и полезные ископаемые. 1970. № 6. С. 24–29.
- Волков И. И., Штеренберг Л. Е. Основные типы железомарганцевых руд в современных водоемах // Литология и полезные ископаемые. 1981. № 5. С. 4–26.
- 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.
- Касимов Н. С., Власов Д. В. Кларки химических элементов как эталона сравнения в экогоеохимии // Вестник Московского университета. Серия 5: География. 2015. № 2. С. 7–17.
- Прокофьев В. Ю., Наумов В. Б., Дорофеева В. А., Акинфиев Н. Н. Концентрация германия и галлия в природных расплавах и флюидах по данным изучения включений в минералах // Геохимия. 2021. Т. 66. № 3. С. 231–250.
- Mortlock R. A., Froelich P. N. Hydrothermal germanium over the southern East Pacific Rise // Science. New Series. 1986. V. 231. No. 4733. P. 43–45.
- 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. Владивосток: ДВНЦ АН СССР, 1989. С. 135–139.
- 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. 59–164.
- Колесник О. Н., Карабцов А. А., Съедин В. Т., Колесник А. Н., Терехов Е. П. Новый нетипичный

- случай железомарганцевой минерализации в Японском море // ДА Н. Науки о Земле. 2024. Т. 515. № 2. С. 245–251.
13. Астахова Н. В. Гидротермальный рудогенез Японского моря // Геология и геофизика. 2021. Т. 62. № 9. С. 1191–1203.
 14. Берсенев И. И., Леликов Е. П., Безверхний В. Л., Ващенкова Н. Г., Съедин В. Т., Терехов Е. П., Цой И. Б. Геология дна Японского моря. Владивосток: ДВНЦ АН СССР, 1987. 140 с.
 15. Зарубина Н. В., Блохин М. Г., Михайлик П. Е., Сегренев А. С. Определение элементного состава стандартных образцов железомарганцевых образований методом масс-спектрометрии с индуктивно связанный плазмой // Стандартные образцы. 2014. № 3. С. 33–44.
 16. GeoReM: Database on geochemical, environmental and biological reference materials.
- <http://georem.mpch-mainz.gwdg.de>.
Дата обращения: 10.07.2024.
17. Дворкин В. И. Метрология и обеспечение качества химического анализа. М.: Техносфера, 2019. 317 с.
 18. Bau M., Schmidt K., Koschinsky A., Hein J., Kuhn T., Usui A. Discriminating between Different Genetic Types of Marine Ferro-manganese Crusts and Nodules Based on Rare Earth Elements and Yttrium // Chemical Geology. 2014. V. 381. P. 1–9.
 19. Vereshchagin O. S., Perova E. N., Brusnitsyn A. I., Ershova V. B., Khudoley A. K., Shilovskikh V. V., Molchanova E. V. Ferro-manganese nodules from the Kara Sea: Mineralogy, geochemistry and genesis // Ore Geology Reviews. 2019. V. 106. P. 192–204.
 20. Кобальтбогатые руды Мирового океана. СПб.: ВНИИОкеангеология, 2002. 167 с.

GERMANIUM-RICH CRUSTS OF THE SEA OF JAPAN

© 2025 O.N. Kolesnik^{a, #}, A.N. Kolesnik^a, V.T. S"edin^a, N.V. Zarubina^b, A.A. Karabtsov^b

Presented by Academician of the RAS G.I. Dolgikh March 28, 2024

^aV.I. Il'ichev Pacific Oceanological Institute, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, Vladivostok, Russia

^bFarEast Geological Institute, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, Vladivostok, Russia

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

Ore crusts with a germanium content of up to 96 ppm were discovered in the Sea of Japan. This is tens of times higher than the clarke of the Earth's crust. Germanium-rich crusts were dredged together with intermediate and felsic volcanic rocks. The crusts are composed predominantly of iron oxyhydroxides (goethite) and contain germanium in the dispersed state.

Keywords: germanium, ferromanganese crusts and concretions, Sea of Japan