

УДК 550.42; 553.2

В.В. САТТАРОВА, Ю.Г. ВОЛОХИН

Геохимия редкоземельных элементов железомарганцевых корок подводного плато Огасавара (северо-запад Тихого океана)

Определены содержания породообразующих, редких и редкоземельных элементов в 4 образцах железомарганцевых корок подводного плато Огасавара. Содержание РЗЭ в исследованных корках в среднем составляет 0,21 %. Установлен характер распределения в них лантаноидов и выявлена сильная положительная цериевая аномалия. По содержанию основных рудных элементов корки плато Огасавара близки к таковым гайотов Магеллановых гор и других подводных гор Западной Пацифики. Приведенные геохимические данные свидетельствуют о гидрогенной природе рудных отложений.

Ключевые слова: редкоземельные элементы, железомарганцевые корки, химический состав, плато Огасавара, Тихий океан.

REEs geochemistry of the ferromanganese crusts of the Ogasawara Submarine Plateau (Northwestern Pacific). V.V. SATTAROVA (V.I. Il'ichev Pacific Oceanological Institute, FEB RAS, Vladivostok), Yu.G. VOLOKHIN (Far East Geological Institute, FEB RAS, Vladivostok).

The contents of rock-forming, rare and rare-earth elements in 4 samples of ferromanganese crusts from the Ogasawara Submarine Plateau were determined. The REE contents in the studied crusts were 0.21 % on the average. As a result of the study, the character of the distribution of lanthanides in them was determined and a strong positive cerium anomaly was revealed. According to the content of the main ore elements, the crusts of the Ogasawara Plateau are close to ones from the Magellan Mountains and other submarine mountains of the Western Pacific. The presented geochemical data evidence the hydrogenic nature of the studied ore deposits.

Key words: rare-earth elements, ferromanganese crusts, chemical composition, Ogasawara Plateau, Pacific Ocean.

Железомарганцевые корки (ЖМК) на подводных горах Тихого океана привлекают внимание морских исследователей как экономически перспективный в недалеком будущем объект для добычи Co, Mn и некоторых других цветных и благородных металлов (Cu, Ni, Mo, Pt и др.). Попутному извлечению, вероятно, доступны также редкоземельные элементы (РЗЭ), содержащиеся в ЖМК в повышенных концентрациях, в первую очередь церий. РЗЭ также широко используются в геохимических исследованиях как индикаторы условий и обстановок образования магматических и осадочных пород и, особенно, железомарганцевых конкреций и корок [1–3, 9, 10, 12, 22, 23 и др.].

*САТТАРОВА Валентина Владимировна – кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник (Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичёва ДВО РАН, Владивосток), ВОЛОХИН Юрий Германович – доктор геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник (Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, Владивосток). *E-mail: sval_80@poi.dvo.ru

Работа выполнена по госбюджетной теме «Палеоокеанология окраинных морей Востока России и примыкающих районов Тихого океана, особенности и этапность кайнозойского осадконакопления, магматизма и рудогенеза» (№ АААА-А17-117030110033-0).

Систематическое изучение рудоносности подводных гор Западной Пацифики началось в 80-х годах прошлого столетия. В серии публикаций [5, 7–11, 13, 16] дано геологическое описание рудоносных гайотов Западной Пацифики, в том числе гайотов подводного плато Огасавара, рассмотрены закономерности размещения фосфоритов и ЖМК, их минеральный и химический состав, условия образования и выявленные поисковые признаки.

Железомарганцевые корки плато Огасавара местами достигают значительной толщины (до 20 см) и имеют повышенные содержания Ni и Co, что позволяет рассматривать их как экономически перспективный объект [9]. Однако ранее при изучении ЖМК плато Огасавара было сделано небольшое количество анализов, выполненных рентгено-радиометрическим и нейтронно-активационным методами, на ограниченный круг цветных металлов и РЗЭ (Ce, La, Nd, Sm). Это не позволяло в полной мере использовать геохимические данные и характер распределения РЗЭ для выявления условий и обстановок накопления ЖМК на плато Огасавара. Совершенствование аналитического оборудования и расширение арсенала методических приемов позволили нам расширить круг анализируемых элементов и использовать более полные и точные данные для оценки распределения лантаноидов в железомарганцевых корках данного плато.

Материалы и методы

Общий химический состав образцов определяли в Центре коллективного пользования ДВГИ ДВО РАН. Исследовались образцы ЖМК, полученные одним из авторов статьи в 7-м рейсе НИС «Академик А. Виноградов» (начальник экспедиции Б.И. Васильев). Образец ЖМК В7-22/8 драгирован в верхней части северного склона Восточного гайота (координаты 26°14' с.ш., 144°20'–144°19' в.д., интервал глубин драгирования 1720–1330 м), В7-36/4 и В7-36/25 – в верхней части южного склона Центрального гайота (25°54' с.ш., 144°05' в.д., интервал глубин 1440–1200 м), В7-45/25 – в нижней части юго-восточного склона Центрального гайота (25°53' с.ш., 144°44' в.д., интервал глубин 3480–3440 м) (рис. 1). На станции В7-22 ЖМК подняты в драгах вместе с железомарганцевыми конкрециями, мелкоораковинными известняками, известково-фосфатными брекчиями и фосфоритами (ст. В7-22), а на станциях В7-36 и В7-45 – также вместе с базальтами, туфами, туфопесчаниками и фосфоритами. Толщина ЖМК на станции В7-22 достигает 3 см, на станции В7-36 – 8,5 см, на станции В7-45 – 9 см.

Петрографическое исследование включало макроскопическое и микроскопическое изучение образцов и шлифов ЖМК и ассоциирующихся с ними пород, фазовый рентгено-дифрактометрический анализ минерального состава на дифрактометрах ДРОН-3 и MiniFLEX-II с Cu-K α излучением (аналитик Н.В. Груда, ДВГИ ДВО РАН).

Содержание кремния в пробах ЖМК определяли гравиметрическим (весовым) методом после сплавления навески пробы с безводным карбонатом натрия [15] (аналитик Ж.А. Щека, ДВГИ ДВО РАН). Представленные на химический анализ пробы ЖМК высушивали при 105 °С до постоянного веса. Навеску анализируемого образца (0,03 г) помещали в стеклоуглеродный тигель, добавляли смесь концентрированных кислот HF, HNO₃, HClO₄ и упаривали до влажных солей. Затем проводили последовательную обработку деионизированной водой и концентрированной HNO₃. Из проб в процессе пробоподготовки выделяется оксид Mn(IV). Его восстановление проводили 1–2 мл 30%-й H₂O₂ и 10 мл 26%-й HNO₃ при нагревании. Далее пробы переносили в полипропиленовые мерные колбы объемом 50 мл и доводили до метки деионизированной водой [14]. Матричные элементы (за исключением кремния) определяли методом ИСП-АЭС на спектрометре iCAP 6500Duo (Thermo Electron Corporation, США) с добавлением внутреннего стандарта раствора кадмия (концентрация 10⁻⁴ %), микроэлементы, включая РЗЭ, – методом ИСП-МС на квадрупольном масс-спектрометре Agilent 7500 с (Agilent Technologies, США) с использованием в качестве внутреннего стандарта ¹¹⁵In при конечной концентрации его в растворе 10⁻⁷ %.

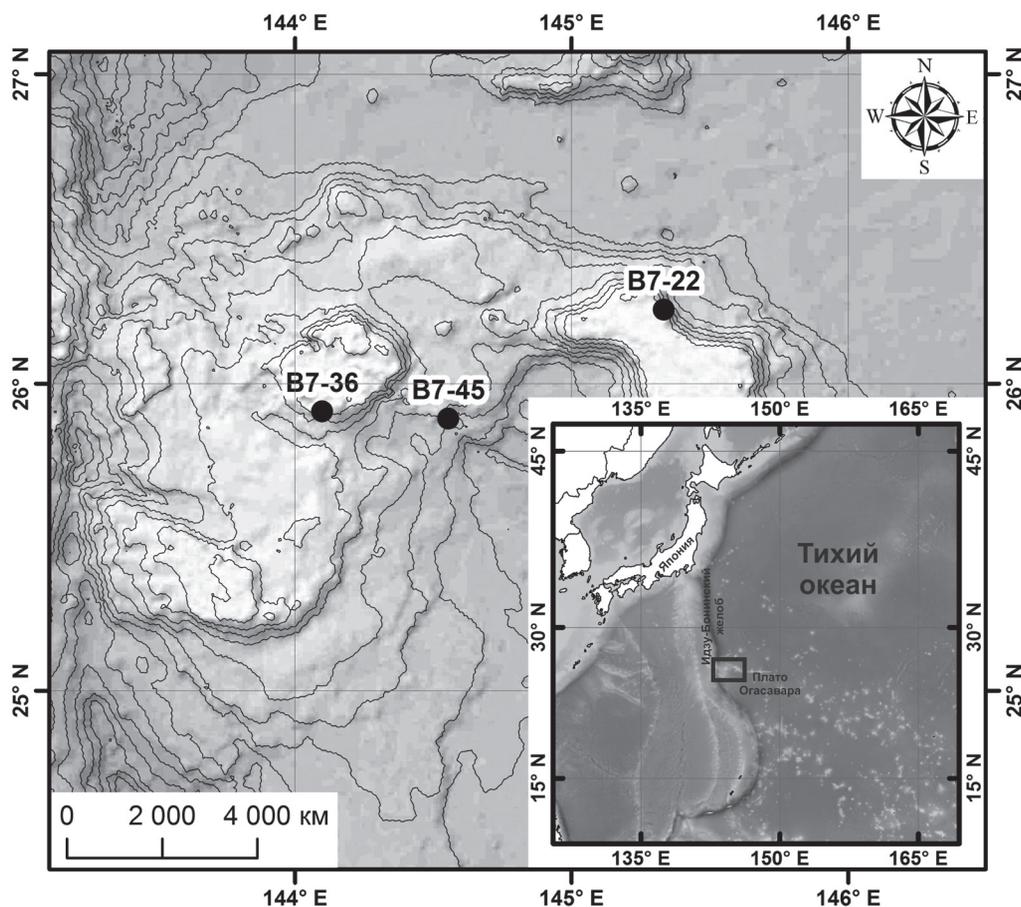


Рис. 1. Карта-схема местоположения станций отбора образцов железомарганцевых корок

Качество элементоопределений контролировали при помощи государственных стандартных образцов океанических отложений (конкреция) ООПЕ601 и ООПЕ603.

Характеристика района исследования

Плато Огасавара расположено в зоне сочленения глубоководных желобов Идзу-Бонинский и Волкано [6, 8]. Оно представляет структуру, образованную тремя сближенными массивами-гайотами: Западным, Центральным и Восточным (рис. 1). Западный массив располагается на восточном склоне Идзу-Бонинской вулканической островной дуги, а Центральный и Восточный, имеющие общий цоколь, возвышаются над океанической абиссальной равниной, находящейся на глубине 4500–5000 м. Общая длина плато Огасавара с запада на восток составляет 380 км, максимальная ширина по меридиану 144° – 320 км. Полого наклоненные вершинные поверхности Центрального и Восточного массивов находятся на глубинах 500–950 м, а Западного массива – на глубине 1300–1400 м с отдельными узкими гребнями, поднимающимися до глубин 1100–1150 м. Самый крупный Центральный массив овальной формы, с диаметром основания постройки около 50 км, четко обособляется от цоколя по изобате 3000 м. Восточный массив протягивается с северо-запада на юго-восток на 135 км и имеет ширину 45 км.

В строении гайотов Огасавара участвуют подушечные лавы и туфы толеитовых и субщелочных базальтов, обогащенных калием, фосфором и литофильными элементами,

выделяемые в особый формационно-геохимический тип КЛАЕР [9, 10]. На вулканическом основании залегают породы «осадочной шапки» гайотов: 1) нижне-верхнемеловой рифовый карбонатный комплекс (500–1200 м), 2) маломощный сенон-верхнемиоценовый «фосфоритовый горизонт» и 3) верхнемиоцен-четвертичный туфогенно-карбонатный комплекс (мел, нанофораминиферовые илы, коричневые глины, пемзы и шлаки среднего и кислого состава) (0–100 м на склонах и до 600–700 м в седловинах) [9].

Краткая петрографическая характеристика изученных образцов

В образце В7-22/8 ЖМК (~2 см) покрывает твердый дресвянисто-песчаниковый коричневый фосфорит (рис. 2), состоящий из фосфатных зерен и желваков причудливой формы (до 2 см), темно-коричневых обломков железомарганцевых корок и микроконкреций, заключенных в фосфатный, местами марганцово-фосфатный цемент. Присутствуют известковые линзы и зерна, небольшие фрагменты ожелезненных базальтоидов. Сама ЖМК черная, антрацитоподобная на сколе, имеет ровную, почти гладкую, поверхность и покрыта тонкой пленкой светло-розового глинисто-известкового ила.

Образец В7-36/4 представляет буровато-черную (темно-коричневую) ЖМК, толщиной 10–22 мм, на глыбе кремово-бежевого фосфорита (рис. 2). Корка содержит зеленовато-серые и бурые включения глинистого вещества, ее поверхность мелкобугорчатая.

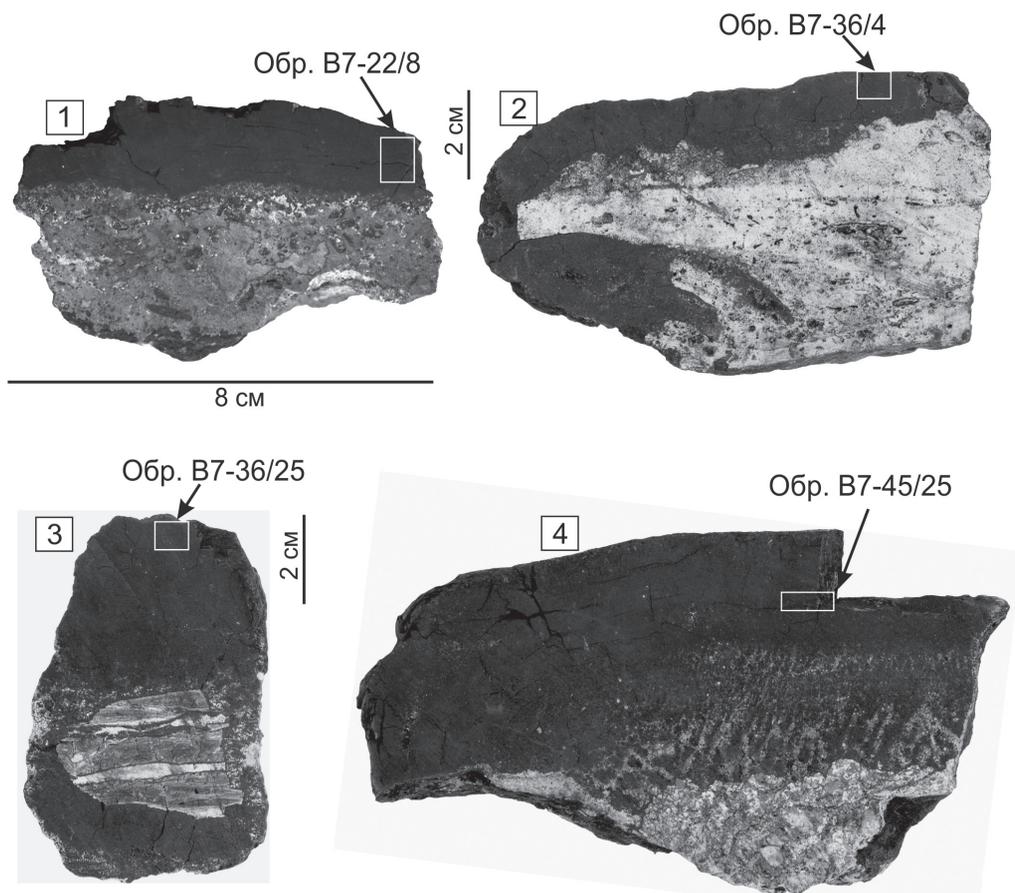


Рис. 2. Образцы железомарганцевых корок плато Огасавара. Прямоугольником выделены места отбора проб на анализы

Образец В7-36/25 является фрагментом толстой (около 8 см) ЖМК, содержащей линзу известкового песчаника (1,5–3 см), пропитанного железомарганцевыми окислами, с крупным обломком коричневого гиалобазальта (рис. 2). Это обломок (42 x 33 мм) со скорлуповатой отдельностью окисленного вулканического стекла, замещаемого смектитом, а также с прожилками кальцита и железомарганцевых окислов, субпараллельных трещинам отдельности.

Образец В7-45/25 (159 x 90 мм) представляет собой двухслойную корку на древеснистом субстрате, образованном сцементированными обломками и желваками (до 22 мм) фосфоритов лилово-коричневого, кремового, светло-розового и бежевого цветов

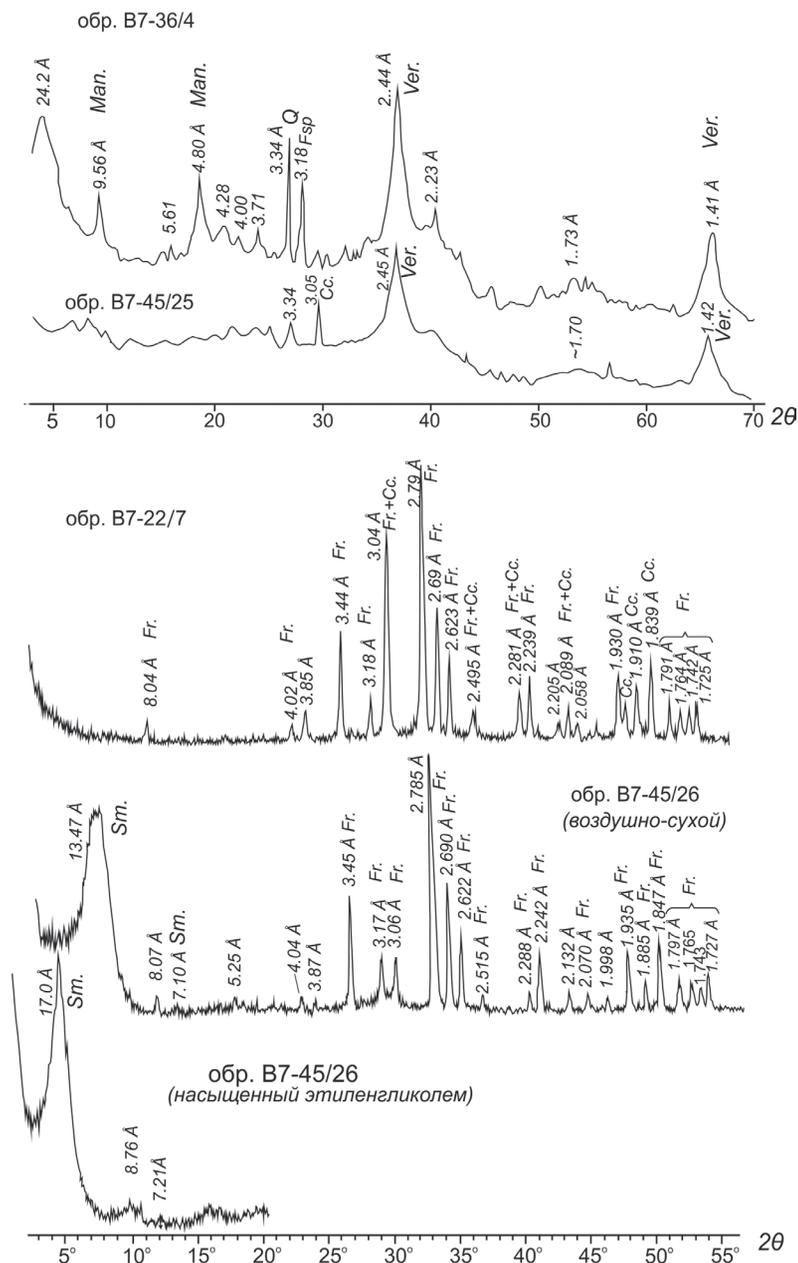


Рис. 3. Порошковые дифрактограммы образцов ЖМК В7-36/4 и В7-45/25 и фосфоритов субстрата ЖМК (образцы В7-22/7 и В7-45/26). Ver. – вернадит, Man. – 10-ангстремовый марганит, Fr. – франколит, Sm. – смектит, Fsp. – плагиоклаз, Cc. – Кальцит, Q – кварц

и примесью фрагментов базальтов и вулканического стекла, замещенного фисташково-желтым смектитом. Нижний слой ЖМК (2–4 см) буровато-черный, обогащен обломочным и глинистым материалом. Он выделяется тонкоструйчатой текстурой, обусловленной суб-нормальной ориентировкой хлопьев и линз железомарганцевых оксидов к поверхности фосфоритового субстрата. Верхний слой корки (25–28 мм) черный, антрацитоподобный, с единичными линзочками (3 x 0,2 см) светло-коричневого глинистого вещества (рис. 2).

Основным минералом всех изученных фосфоритов субстрата корок является исключительно франколит (рис. 3). В некоторых образцах кроме франколита есть примесь кальцита, смектита, плагиоклазов, реже хлорита, иллита и кварца. В минеральном составе ЖМК преобладает вернадит, а в верхнем черном слое образца В7-36/4 присутствует 10-ангстремовый манганит (рис. 3). В некоторых корках встречается примесь полевых шпатов, кварца и смектита [9].

Химический состав ЖМК и распределение РЗЭ

Главными рудными элементами железомарганцевых образований (ЖМО) на плато Огасавара являются Mn, Fe, Co, Ni, Cu и Mo [4]. Содержание марганца в ЖМК рассматриваемых станций варьирует от 15,6 до 23,8 %, в среднем 20,6 %; железа – от 7,3 до 23,6 %, в среднем 18,0 % (см. таблицу). Отношение Mn/Fe в исследуемых корках варьирует от 0,8 до 3,2, составляя в среднем 1,49, что характерно для гидрогенных корок [1].

Корки плато Огасавара отличаются высокими концентрациями Co (до 7217 г/т), Cu (до 781), Zn (755), Ni (6407), Sr (1725), Ba (2230), Mo (до 669), V (до 821) и Pb (2404 г/т) (см. таблицу). Наши исследования химического состава ЖМК дают близкие опубликованным ранее [4] оценки средних содержаний Mn, Al, V, Sr, Zn, Nd, Sm и существенно различающиеся – Fe, Ti, Li, Ba, Mo, Rb и Ce. Преобладающими нерудными элементами являются Si и Ca, содержание которых составляет в среднем 4,2 и 5,1 % соответственно. Концентрации лития типичны для гидрогенных корок [4].

Для оценки содержания главных (Fe, Mn) и промышленно значимых цветных (Co, Ni, Cu) металлов в ЖМО наиболее часто используется диаграмма Э. Бонатти, которой нередко придается генетический смысл [20]. Сумма Cu + Ni + Co носит название полиметаллического индекса. На этой диаграмме исследованные ЖМК попадают в поле гидрогенных образований (рис. 4).

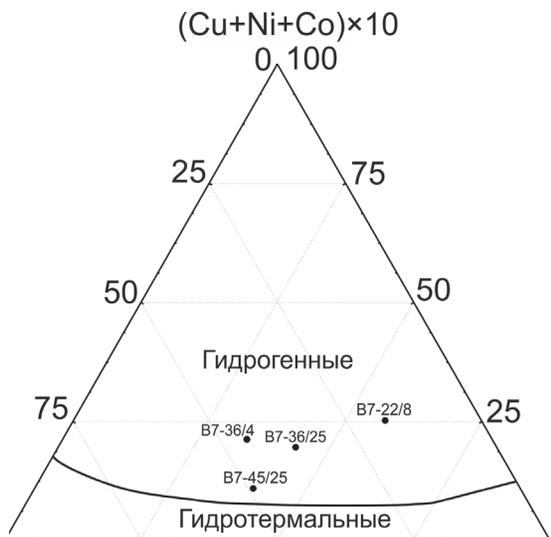


Рис. 4. Состав (%) железомарганцевых корок на тройной диаграмме в координатах Fe – Mn – (Co + Ni + Cu) × 10

**Содержание элементов и некоторые их соотношения
в образцах железомарганцевых корок плато Огасавара**

Элемент	B7-22/8	B7-36/4	B7-36/25	B7-45/25	Среднее
%					
Fe	7,34	20,83	20,27	23,58	18,01
Mn	23,58	15,59	23,75	19,27	20,55
Si	1,09	6,88	3,87	5,05	4,22
Ti	0,74	1,09	0,85	0,97	0,91
Al	0,24	2,46	0,77	0,87	1,08
Mg	0,98	1,36	1,20	1,04	1,21
Ca	13,74	1,66	2,63	2,25	5,07
Na	1,62	1,87	1,81	1,49	1,70
K	0,46	0,50	0,47	0,44	0,47
P	4,21	0,55	0,66	0,44	1,46
мг/кг					
Li	22	48	23	23	29
Rb	3,33	8,26	5,23	5,31	5,53
Ba	1905	2230	1371	1675	1795
Sr	1530	1437	1725	1480	1543
Sc	4,7	11,9	7,9	11,3	8,9
V	478	506	821	704	627
Cr	0,25	14,3	5,76	4,59	6,22
Co	3192	6543	7217	2564	4879
Ni	6407	2823	3262	2068	3640
Cu	781	537	338	652	577
Zn	755	565	489	612	605
Pb	1493	2304	2404	1690	1973
Mo	606	125	669	440	460
Hf	3,69	7,46	6,75	7,26	6,29
Nb	24,4	69,5	56,8	36,6	46,8
Th	8,07	34,2	41,1	41,2	31,2
U	10,1	6,4	15,9	12,4	11,2
La	211	212	321	348	273
Ce	1578	1516	1182	1061	1334
Pr	37,2	39,0	65,5	79,4	55,3
Nd	153	156	265	318	223
Sm	30,1	32,6	56,6	68,8	47,0
Eu	6,94	7,50	13,08	15,88	10,85
Gd	34,4	34,3	60,7	71,1	50,1
Tb	5,41	5,42	9,68	11,54	8,01
Dy	32,2	29,6	55,9	66,3	46,0
Ho	7,23	5,91	11,33	12,88	9,34
Er	22,2	17,3	32,8	36,3	27,2
Tm	3,10	2,46	4,69	5,04	3,82
Yb	19,4	16,5	28,8	31,2	24,0
Lu	2,99	2,64	4,43	4,63	3,67
Y	232	108	226	216	196
Mn/Fe	3,21	0,75	1,17	0,82	1,49
(Fe + Mn)/Ti	42	33	52	44	43
ΣP3Э	2143	2077	2111	2126	2115
LREE/HREE	0,82	1,02	0,92	1,00	0,94
Ce _{an}	3,85	3,66	1,79	1,42	2,68
Eu _{an}	0,94	0,98	0,98	0,99	0,97
Y/Ho	32	18	20	17	22

Суммарное содержание РЗЭ в исследованных корках в среднем составляет 0,21 % (2077 г/т в образце В7-36/4, до 2143 г/т в образце В7-22/8). Содержание лантана меняется в пределах 211–348 г/т, церия – от 1061 до 1578 г/т. Во всех образцах церий преобладает над лантаном (см. таблицу).

На рис. 5 показано распределение лантаноидов, нормализованных на состав североамериканского глинистого сланца NASC. Спектры распределения РЗЭ во всех образцах практически однотипны, с сильным положительным пиком церия и незначительным обогащением средними лантаноидами по отношению к глинистым сланцам. Наблюдается близкий характер распределения РЗЭ в ЖМК плато Огасавара и Магеллановых гор [13] (рис. 5).

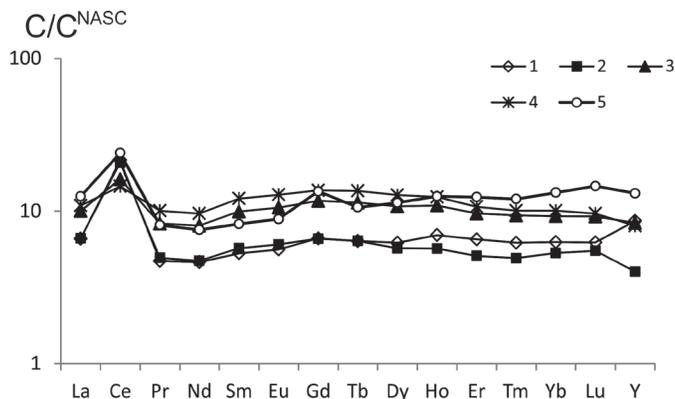


Рис. 5. Нормализованные на NASC составы редкоземельных элементов и иттрия в ЖМК. 1–4 – изученные корки плато Огасавара, 5 – корки Магеллановых гор [13]

Отношение нормализованных к североамериканскому сланцу легких РЗЭ к тяжелым: $LREE/HREE = (La/La^N + 2 \times Pr/Pr^N + Nd/Nd^N) / (Er/Er^N + Tm/Tm^N + Yb/Yb^N + Lu/Lu^N)$ – близко к единице. Величина цериевой аномалии, определяемой как отношение нормализованных к NASC содержаний $Ce_{an} = 2 \times Ce/Ce^N / (La/La^N + Nd/Nd^N)$ [12], составляет 1,42–3,85. Европиевая аномалия ($Eu_{an} = 2 \times Eu/Eu^N / (Sm/Sm^N + Gd/Gd^N)$ [12]) практически отсутствует – от 0,94 до 0,99 (см. таблицу).

В исследуемых нами корках была рассчитана иттриевая аномалия по отношению Y/Ho. Если это отношение равно 20–35, в среднем 28, то считается, что аномалия отрицательная, если больше – положительная [17]. В исследуемых корках, где содержание P больше 1,0 %, отношение Y/Ho равно от 17 до 20, в образце В7-22/8 с содержанием фосфора более 4,0 % отношение составляет 32. Согласно [18, 19], во всех нефосфатизированных Fe–Mn корках Тихого океана наблюдается отрицательная иттриевая аномалия.

Согласно работам [12, 19, 21, 23], редкоземельные элементы в ЖМК сорбируются оксигидроксидами железа и марганца в окислительных условиях. При высоком окислительно-восстановительном потенциале среды осуществляется переход Ce^{3+} из морской воды в менее растворимые формы Ce^{4+} , что приводит к более интенсивному его накоплению относительно других РЗЭ.

Для Mn–Fe-оксигидроксидных отложений океана высокие положительные значения цериевой аномалии говорят об окислительной среде формирования железомарганцевых корок [12].

Заключение

В целом по химическому составу железомарганцевые корки подводного плато Огасавара близки ЖМК других районов Западной Пацифики. Впервые

проанализированный полный спектр редкоземельных элементов и иттрия в исследуемых корках показал, что они обогащены легкими и средними РЗЭ и характеризуются цериевым максимумом. Приведенные данные свидетельствуют о гидrogenной природе рудных отложений.

Авторы выражают благодарность сотрудникам Аналитического центра ДВГИ ДВО РАН за помощь в проведении аналитических исследований и сотрудникам лаборатории геохимии осадочных процессов ТОИ ДВО РАН К.И. Аксентову и А.Н. Колесник за помощь в построении графического материала.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аникеева Л.И., Казакова В.Е., Гавриленко Г.М., Рашидов В.А. Железомарганцевые корковые образования Западно-Тихоокеанской переходной зоны // Вестн. КРАУНЦ. Науки о Земле. 2008. № 1. С. 10–31.
2. Асавин А.М., Аникеева Л.И., Казакова В.Е., Андреев С.И., Сапожников Д.А., Рощина И.А., Когарко Л.Н. Распределение редких элементов и платиноидов в слоистых железомарганцевых корках // Геохимия. 2008. № 12. С. 1251–1279.
3. Батурин Г.Н., Юшина И.Г. Редкоземельные элементы в фосфатно-железомарганцевых корках подводных гор Тихого океана // Литология и полезные ископаемые. 2007. № 2. С. 115–132.
4. Батурин Г.Н. Руды океана. М.: Наука, 1993. 303 с.
5. Батурин Г.Н. Фосфатонакопление в океане. М.: Наука, 2004. 465 с.
6. Васильев Б.И., Говоров И.Н., Коновалов Ю.И. и др. Геологическое строение желоба Волкано // Тихоокеан. геология. 1988. № 6. С. 3–13.
7. Васильев Б.И., Волохин Ю.Г., Говоров И.Н., Тарарин И.А., Чудаев О.В., Школьник Э.Л. Фосфориты северо-западной провинции Тихого океана // Тихоокеан. геология. 1989. № 5. С. 3–9.
8. Волохин Ю.Г., Васильев Б.И., Говоров И.Н. Фосфориты подводного плато Огасавара (северо-западная часть Тихого океана) // Докл. АН СССР. 1988. Т. 302, № 4. С. 909–914.
9. Гайоты Западной Пацифики и их рудоносность. М.: Наука, 1995. 368 с.
10. Говоров И.Н., Школьник Э.Л., Мельников М.Е. и др. Комплексные месторождения фосфоритов и кобальт-марганцевых корок Западной Пацифики (условия залегания, вещественный состав, закономерности размещения) // Тихоокеан. геология. 1994. № 6. С. 17–38.
11. Говоров И.Н., Голубева Э.Д., Пушин И.К. и др. Петрологические провинции Тихого океана. М.: Наука, 1996. 443 с.
12. Дубинин А.В. Геохимия редкоземельных элементов в океане. М.: Наука, 2006. 360 с.
13. Мельников М.Е., Пономарева И.Н., Туголесов Д.Д., Рождественский В.Х. Результаты бурения кобальтоносных марганцевых корок на гайотах Магеллановых гор (Тихий океан) // Тихоокеан. геология. 2005. Т. 24, № 5. С. 36–49.
14. Михайлик П.Е., Деркачев А.Н., Чудаев О.В., Зарубина Н.В. Железомарганцевые корки подводных возвышенностей трога Кашеварова (Охотское море) // Тихоокеан. геология. 2009. Т. 28, № 1. С. 32–43.
15. Химический анализ горных пород и минералов. М.: Недра, 1974. 248 с.
16. Школьник Э.Л., Мельников М.Е., Сенькова Т.В., Герасимова Г.Н. Особенности комплексной минерализации на подводных горах центральной части системы Маркус-Уэйк, Тихий океан // Тихоокеан. геология. 1993. Т. 12, № 2. С. 28–37.
17. Bau M., Dulski P. Comparative study of yttrium and rare earth elements behaviours in fluorine-rich hydrothermal fluids // Contrib. Mineral. Petrol. 1995. Vol. 119. P. 213–223.
18. Bau M., Koschinsky A., Dulski P., Hein J.R. Comparison of the partitioning behaviors of yttrium, rare earth elements, and titanium between hydrogenetic marine ferromanganese crusts and seawater // Geochim. Cosmochim. Acta. 1996. Vol. 60, N 10. P. 1709–1725.
19. Bau M. Scavenging of dissolved yttrium and rare earths by precipitating iron oxyhydroxide: experimental evidence for Ce oxidation, Y-Ho fractionation, and lanthanide tetrad effect // Geochim. Cosmochim. Acta. 1999. Vol. 63, N 1. P. 67–77.
20. Bonatti E., Kraemer T., Rydell H. Classification and genesis of submarine iron-manganese deposits // Ferromanganese Deposits on the Ocean Floor. N.Y.: Columbia Univ., 1972. P. 149–166.
21. Goldberg E.D., Koide M., Schmitt R.A., Smith R.H. Rare-Earth distributions in marine environments // J. Geophys. Res. 1963. Vol. 68, N 14. P. 4209–4217.
22. 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. P. 1–14.
23. Kuhn T., Bau M., Blum N., Halbach P. Origin of negative Ce anomalies in mixed hydrothermal–hydrogenetic Fe–Mn crusts from the Central Indian Ridge // Earth Planet. Sci. Lett. 1998. Vol. 163. P. 207–220.