

ПЕРВЫЕ СВЕДЕНИЯ О РЕДКОЗЕМЕЛЬНОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ В ПОРОДАХ ВУЛКАНА ЭСМЕРАЛЬДА (МАРИАНСКАЯ ОСТРОВНАЯ ДУГА)

© 2024 В.А. Рашидов¹, В.В. Петрова², В.В. Ананьев¹, Н.В. Горькова²

¹Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, Петропавловск-Камчатский, Россия, 683006;
e-mail: rashidva@kscnet.ru

²Геологический институт РАН, Москва, Россия, 119017;
e-mail: v.petrova.v@gmail.com

Поступила в редакцию 18.10.2023; после доработки 08.01.2024; принята в печать 25.03.2024

Приведены результаты изучения редкоземельной минерализации в породах, слагающих подводный вулкан Эсмеральда, расположенный в южной части Марианской островной дуги. Несмотря на то, что состав и строение вулкана Эсмеральда исследуются различными учеными на протяжении 75 лет, сведения о содержании редкоземельных элементов в его породах эпизодичны и приведены лишь в шести работах, причем в двух из них представлены только средние значения. Проведенное нами на микроуровне изучение минерального состава драгированного в 5-м рейсе научно-исследовательского судна «Вулканолог» в 1978 г. андезитобазальта, рассеченного трещиной, позволило впервые для вулкана Эсмеральда установить присутствие в его породах редкоземельных минералов, определить их состав и условия образования. Установлено, что минералы локализованы в открытых и трещинных зонах и газовых вакуолях.

Ключевые слова: подводный вулкан Эсмеральда, Марианская островная дуга, редкоземельная минерализация.

ВВЕДЕНИЕ

Подводный вулкан Эсмеральда, расположен в южной части Марианской островной дуги и поднимается с глубин 1500–2000 м (рис. 1). Диаметр основания вулкана по изобате 1500 м ~22 км. Минимальная глубина, отмеченная на вершине вулкана, по оценкам разных авторов изменяется в диапазоне 30–43 м (Горшков и др., 1980; Stern, Bibee, 1980). На вершине вулкана расположен кратер глубиной 200–300 м, открытый в западном направлении, диаметр которого 2–3.5 км. На северо-восточной кромке кратера на глубинах около 100 м обнаружены фумаролы.

На постройке подводного вулкана Эсмеральда проведено драгирование в различных рейсах отечественных и иностранных судов (Горшков и др., 1980; Stern, Bibee, 1980; Wang et al., 2021). В двух рейсах НИС «Вулканолог» в 1978 г. на вулкане Эсмеральда проведено 42 драгирования, в результате которых была собрана обширная коллекция вулканитов, характеризующих состав лавовых потоков, прикратерных и гидротер-

мально измененных отложений вулкана. Поднятый каменный материал положен в основу настоящей статьи.

Несмотря на то, что состав и строение вулкана изучаются на протяжении 75 лет, сведения о редкоземельных элементах (РЗЭ) эпизодичны и приведены лишь в шести работах (Колосков и др., 2020; Stern, Bibee, 1980, 1984; Stern et al., 1989; Pearce et al., 2005; Wahg et al., 2021), причем в двух из них (Stern, Bibee, 1980; Stern et al., 1989) представлены средние значения анализов из работы (Stern, Bibee, 1984). В настоящей статье эти данные обобщены и дополнены собственными материалами.

МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Изученный каменный материал, надлежащим образом хранящийся в Институте вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, получен при драгировании подводного вулкана Эсмеральда в 4-м и 5-м рейсах НИС «Вулканолог» в 1978 г.

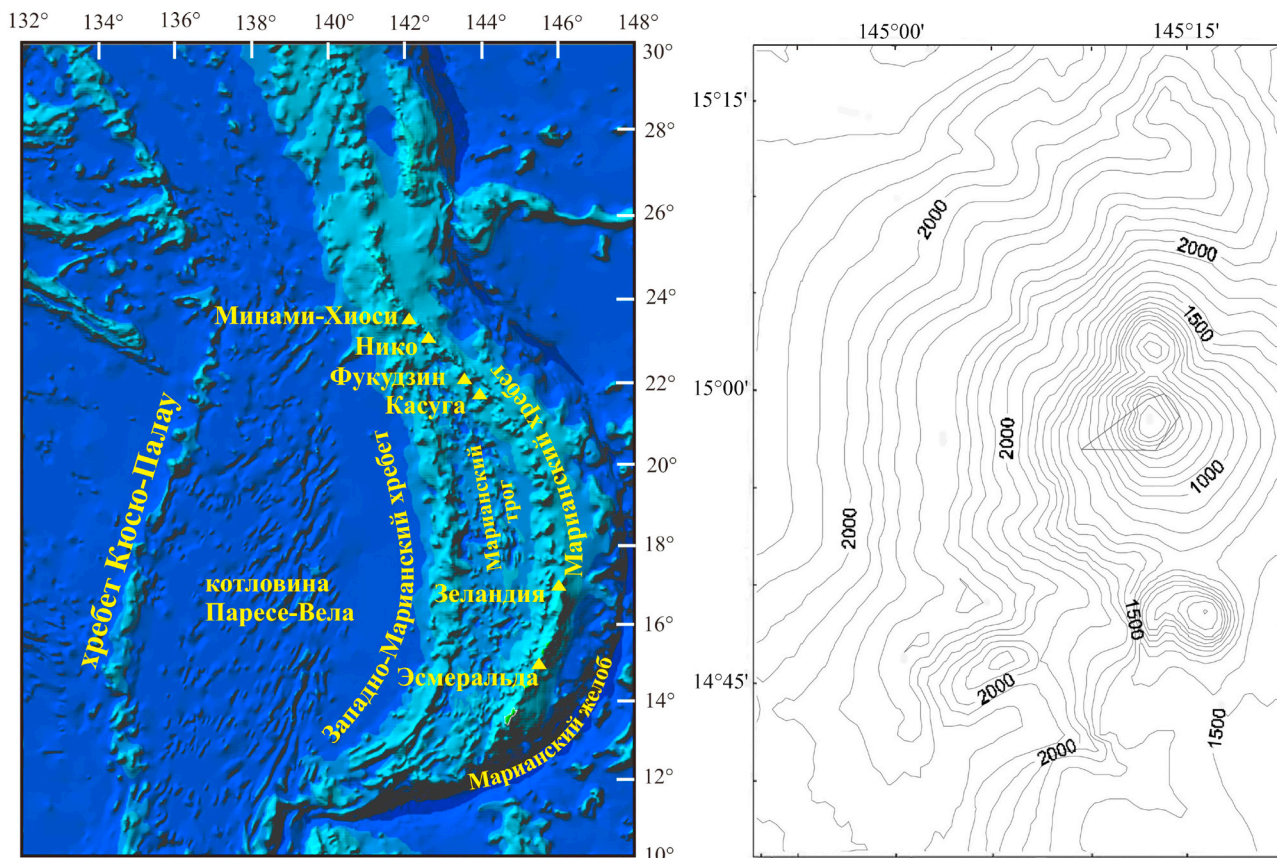


Рис 1. Местоположение (слева) и батиметрическая карта (справа) подводного вулкана Эсмеральда. Многоугольником обозначена область драгирования, выполненного в рейсах НИС «Вулканолог».

Fig. 1. Location (left) and bathymetric map (right) of the Esmeralda submarine volcano. The polygon indicates the dredging area performed during the cruises of the R/V «Vulcanolog».

Настоящая работа сделана на основе изучения двух образцов: обр. В4-1 представляющего собой щелочной базальт, содержащий изолированное включение (ксенолит) оливинового состава (рис. 2а) и обр. В5-6-90ТР — разбитый трещиной андезибазальт (рис. 2б).

Определение содержаний РЗЭ выполнено методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS) в Геологическом институте (ГИН) РАН по методике, описанной в работе (Fedyunina et al., 2012), аналитик О.И. Окина.

Изучение морфологии и химического состава микрообъектов проводилось на сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega-3 с микрозондовой приставкой Aztec (Чехия, г. Брно). Детектор приставки снабжен майларовым входным окошком, толщиной 0.5 мкм, что позволяло в список определяемых элементов включить углерод и кислород. Структура образцов изучалась при анодном напряжении 30 кВ, ток пучка 50 мкА, химический состав при напряжении 20 кВ. Локальность анализа около 1 мкм. Погрешность химического анализа лежит в рамках 3-ей категории точности по требованиям Научного Совета по аналитическим

методам. В оксидной форме это записывается как $\Delta C = 0.12 \cdot C^{0.5}$, где C — содержание оксида в весовых процентах, ΔC — абсолютная погрешность. Объектом электронно-микроскопических исследований служили непокрытые полированные шлифы, сцементированные органическим материалом и напыленные золотом.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В пределах вулкана Эсмеральда выделены различные типы пород (Ананьев и др., 2023а, 2023б; Горшков и др., 1980; Колосков и др., 2020; Ananiev et al., 2024; Stern et al., 1989). Порфиновые базальты и андезибазальты слагают постройку центрального конуса. Лавовые потоки афировых базальтов тяготеют к молодым конусам. Пористые афировые базальты имеют более свежий облик по сравнению с порфировыми базальтами. Наиболее свежий материал поднят с лавового потока отдельного конуса на северо-западном склоне (Горшков и др., 1980). По минеральному составу выделяются плагиоклаз-оливин-клинопироксеновые базальты, плагиоклаз-клинопироксеновые андезибазальты, плагиоклаз-пироксен-оливиновые габброиды долерито-базальты

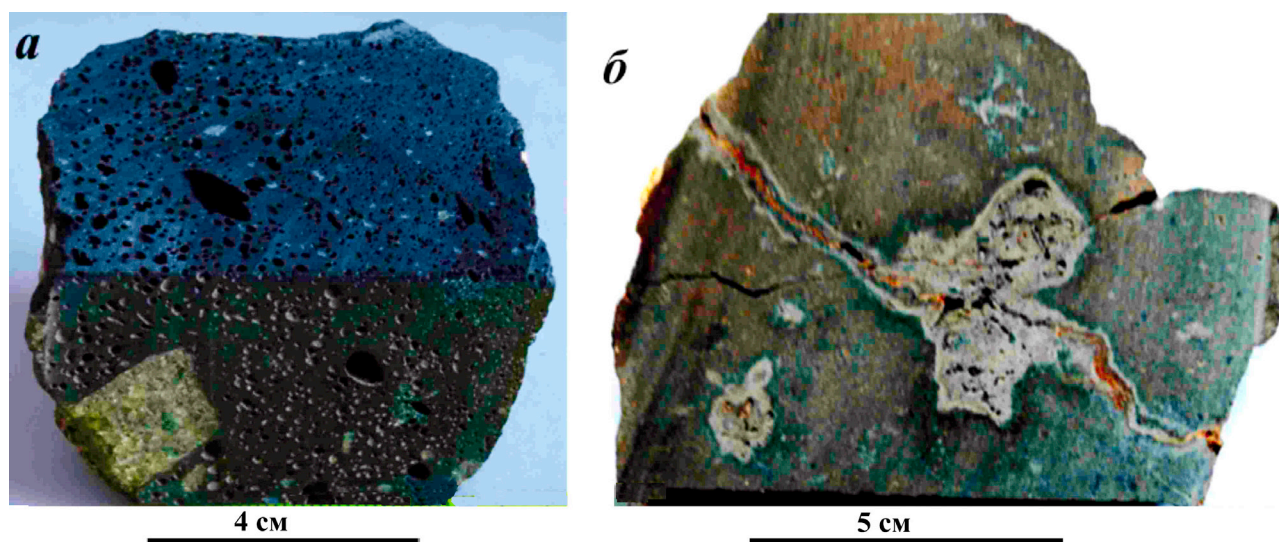


Рис. 2. Общий вид образцов В4-1 (а) и В5-6-90ТР (б).

Fig. 2. General view of samples V4-1 (a) and V5-6-90TR (b).

(Горшков и др., 1980; Stern et al., 1989). Детально петрографо-минералогический состав пород описан в работах (Ананьев и др., 2023а, 2023б, 2024).

По химическому составу и петрохимическим характеристикам образцы соответствуют породам островодужной толеитовой высокожелезистой серии IAB, IAT (табл. 1; Ананьев и др., 2023а, 2023б; Ananiev et al., 2024). По соотношению щелочей и кремнезема практически все анализы попадают в область пород нормальной щелочности и отвечают составу базальтов и андезибазальтов, за исключением образцов В4-1 — в поле щелочных базальтов, и В4-3/1 (Ananiev et al., 2024), соответствующего низкощелочным дацитам (рис. 3).

Изучение количественных характеристик для РЗЭ (табл. 2; рис. 4) показало, что из общей массы выделяется щелочной базальт (обр. В4-1), тренд содержания РЗЭ в котором соответствует океаническим островным базальтам (ОИВ). Остальные анализы, в основном, попадают в область зоны E-MORB, т.е. в область срединно-океанических хребтов, породы в которых несколько обогащены РЗЭ. При этом можно отметить, что конфигурацию тренда полностью повторяют РЗЭ только для цериевой группы, позиция тяжелых РЗЭ тяготеет к нормальным базальтам срединно-океанических хребтов. Особое внимание уделяется образцу В5-6-90ТР, представляющему собой андезибазальт, рассеченный трещиной. Повышенное внимание к этому образцу связано с тем, что РЗЭ присутствуют в нем не только в рассеянном состоянии, но и образуют собственные минералы. Тренд содержания РЗЭ в породе практически полностью повторяет общий тренд для базальтов и андезибазальтов, слагающих постройку подво-

дного вулкана Эсмеральда, но при этом абсолютные значения содержаний чуть выше. В полости трещины направление тренда сохраняется, но содержание всех компонентов заметно выше.

Минералы, в состав которых входят редкоземельные элементы, приурочены к полости трещины и свободным пространствам внутри газовых пустот в прилегающей к трещине части породы. Минералы образуют скопления плохо оформленных индивидов, размер которых колеблется от 0.001 до 0.04 мм (рис. 5а, 5б). В оптическом микроскопе для минералов характерны очень высокие интерференционные окраски и высокий рельеф (рис. 5в).

Средний химический состав (71 анализ) отдельных минералов, образующих скопления (табл. 3), показал, что всех анализах присутствует РЗЭ исключительно цериевой группы. Обращает на себя внимание чрезвычайно большое количество разнообразия в составе конкретных минералов. Обязательным элементом является Се, но наиболее распространены кристаллы с примерно равным содержанием Се и La, количество которых в этих случаях колеблется от 20 до 35 мас. %, как для одного, так и для другого элемента. Встреченные в отдельных кристаллах максимальные количества (мас. %) достигают: Се — до 80, La — до 40, Pr — (0–6), Nd — (0–20), Sm — (0–1), Gd — (0–1.5), при этом Се присутствуют всегда, La — отсутствует только в единичных случаях, Pr и Nd — редки, Sm — очень редок, Gd — единичные анализы. Кроме РЗЭ в минералах постоянно присутствуют Са — десятые доли мас. %, и F — в количестве от 0 до 25 мас.%. Отмечается четкая положительная корреляция между количеством в кристаллах La и F. Максимальное количество фтора в анализах с высоким

ПЕРВЫЕ СВЕДЕНИЯ О РЕДКОЗЕМЕЛЬНОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ

Таблица 1. Содержание породообразующих (мас. %) и редких (мг/г) элементов в породах вулкана Эсмеральда
Table 1. Content of rock-forming (wt. %) and rare (mg/g) elements in rocks of the Esmeralda volcano

Порода	Щелочной базальт	Базальт	Андезибазальт	Дацит	Андезибазальт
Образец	B4-1	Среднее содержание			B5-6-90ТР*
Породообразующие элементы					
Количество анализов	1	9	6	1	1
SiO ₂	46.61	50.35	53.78	62.99	55.03
TiO ₂	2.31	1.03	1.15	0.43	1.21
Al ₂ O ₃	15.49	17.74	14.58	16.22	13.69
Fe ₂ O ₃	0.17	2.63	2.27	2.30	5.71
FeO	12.18	8.80	10.40	3.90	6.99
MnO	0.17	0.19	0.25	0.10	0.13
MgO	6.66	3.23	2.91	1.94	6.21
CaO	6.85	10.74	8.67	6.45	6.30
Na ₂ O	4.52	2.83	3.22	2.99	0.25
K ₂ O	2.75	0.77	1.24	1.03	3.83
P ₂ O ₅	0.59	0.19	0.27	0.21	0.22
ППП	1.36	0.92	0.97	0.74	0.40
	99.66	99.41	99.72	99.30	99.97
CO ₂	-	-	-	-	<0.20
H ₂ O	-	-	-	-	0.37
Редкие и рассеянные элементы					
Количество анализов	Среднее содержание				
	1	7	3	1	1
Sc	17	39	37	25	39
V	159	454	267	230	466
Cr	291	43	20	50	11.9
Co	40	60	27	21	34
Ni	223	14	13	8	5.4
Cu	44	251	262	180	280
Zn	118	106	113	62	25
Ga	18	16	15	13	16.9
Rb	76	14	18	27	2.2
Sr	822	380	387	650	322
Ba	743	255	441	250	180
Y	28	27	40	18	27
Zr	262	74	101	56	90
Nb	66.0	1	2	0	2.1

Примечание. *Состав образца B5-6-90ТР – андезибазальт вне трещинного пространства. Прочерк – элемент не определялся.

Note. *The sample B5-6-90TR is basaltic andesite outside the fracture space. Dash mark is for the element, which was not subjected to determination.

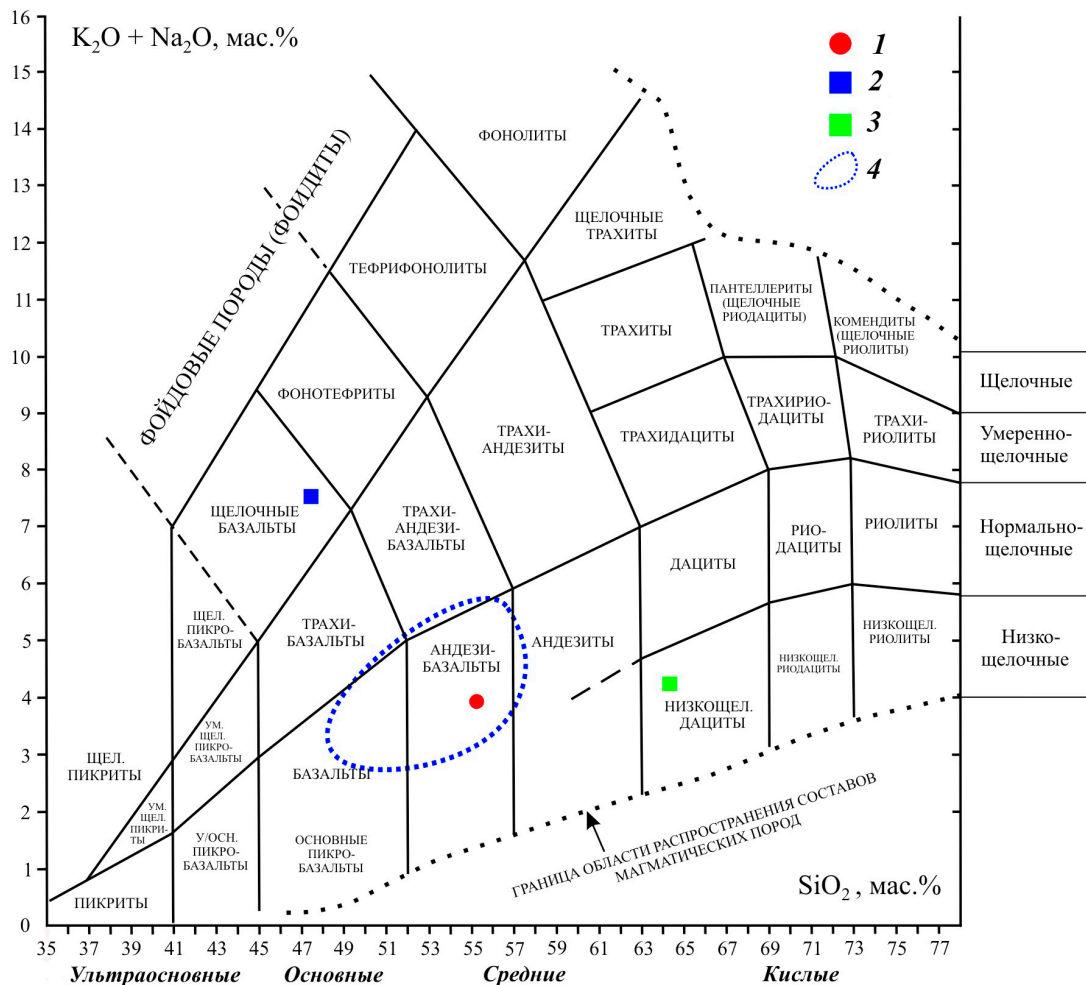


Рис. 3. Диаграмма TAS содержания щелочей и кремнезема в породах подводного вулкана Эсмеральда: 1 — обр. В5-6-90ТР — андезибазальт; 2 — обр. В4-1 — щелочной базальт; 3 — обр. В4-3/1 — низко-щелочной дацит; 4 — состав основной части пород, слагающих подводный вулкан Эсмеральда.

Fig. 3. TAS diagram of the content of alkalis and silica in the rocks of the Esmeralda submarine volcano: 1 — sample B5-6-90TP — basaltic andesite; 2 — sample B4-1 — alkaline basalt; 3 — sample B4-3/1 — low-alkaline dacite; 4 — composition of the bulk of the rocks composing the Esmeralda submarine volcano.

содержанием лантана и с высоким суммарным содержанием (La+Ce), особенно в тех анализах, где лантана больше, чем церия. В анализах с высоким содержанием Ce фтор отсутствует.

В результате выполненных исследований был получен не усредненный, а конкретный состав отдельных РЗЭ минералов с разными вариациями элементов в составе лантаноидов (табл. 4). Пересчет анализов на минералогические формулы показывает, что большая часть проанализированных зерен близка составу фторгидроксида редких земель, который можно выразить обобщенной формулой $\text{Ln}(\text{F}, \text{OH})_3$ (где Ln обозначает легкие РЗЭ). В этом случае РЗЭ проявляют свою обычную валентность 3. Но встречаются отдельные зерна, состав которых отвечает обобщенной формуле LnO_2 , т.е. оксид РЗЭ, в котором лантаноиды, главным образом Се проявляют валентность 4. Нужно заметить, что в состав минералов входит также кальций,

но количество этого элемента в большинстве анализов меньше 1.0 мас.%, что отвечает в пересчете на формулу 0.01–0.03 формульной единице.

В литературе описание минерала подобного состава нам не удалось найти. Вероятно, его структура может быть сопоставлена с гидроксидом алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$, но это составляет предмет дальнейшего изучения.

УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ РЗЭ МИНЕРАЛОВ

При рассмотрении строения трещины и околотрещинного пространства образца В5-6-90ТР (рис. 6) становится очевидным, что как в полости трещины, так и в околотрещинном пространстве наблюдается четко выраженная зональность. В настоящее время центральная часть полости трещины заполнена ассоциацией минералов кремнезема и арагонита (рис. 6а, белый цвет),

Таблица 2. Содержание редкоземельных элементов и Hf в породах вулкана Эсмеральда (мг/г)
Table 2. Contents of rare earth elements and Hf in rocks of Esmeralda volcano (mg/g)

Источник	Stern, Vibee, 1984			Wang et al., 2020			Pearce et al., 2005		Данные авторов			
	Базальт	Андезибазальт		Базальт		Андезибазальт	Базальт	Андезибазальт	Базальт	Андезибазальт	Андезибазальт	
Образец	M-45-G2	M-46-2	M-46-10B	M-46-11	P07DG06-1	P07DG07-1	P07DG07-3	M46-10b	D20-3-7	В4-1	В5-6-90-90ТР(а)	В5-6-90-ТР(б)
Интервал драгирования, м	300–100	1200–800			1900–1300			1200–800	–	110–50	190–150	
La	–	–	–	–	8.62	8.38	7.69	8.66	7.96	53	12.2	8.4
Ce	17.25	18.34	20.14	18.61	18.52	18.11	15.59	19.9	18.28	100	28.0	19.0
Pr	–	–	–	–	2.79	2.66	2.24	3.12	2.87	11.3	4.0	2.9
Nd	12.01	13.16	14.39	11.35	13.45	13.44	10.79	14.85	13.59	44	18.0	13.0
Sm	3.29	3.74	4.17	3.25	3.86	4.02	2.87	4.19	3.84	8.0	5.1	3.8
Eu	1.20	1.34	1.46	1.21	1.33	1.28	1.01	1.39	1.29	2.50	1.93	1.12
Gd	3.97	4.14	4.90	4.00	4.31	4.48	3.20	4.78	4.36	7.8	5.8	4.4
Tb	–	–	–	–	0.73	0.74	0.51	0.8	0.73	1.02	0.96	0.75
Dy	4.00	4.70	5.02	4.02	4.79	4.71	3.25	5.08	4.63	5.5	5.7	4.7
Ho	–	–	–	–	0.99	1.00	0.69	1.09	0.98	0.96	1.16	1.02
Y	–	–	–	–	–	–	–	–	–	23.6	32	27
Er	12.46	3.08	3.17	2.54	2.88	2.77	1.96	3.1	2.81	2.5	3.3	2.8
Tm	–	–	–	–	0.43	0.43	0.31	0.49	0.44	0.31	0.48	0.42
Yb	2.38	2.63	3.02	2.46	2.76	2.70	1.96	3.12	2.83	1.8	3.0	2.6
Lu	–	–	–	–	0.42	0.41	0.30	0.49	0.45	0.26	0.47	0.39
Hf	–	–	–	–	–	28.5	20.3	2.37	2.15	6.6	2.1	2.1

Примечание. Состав пород: образцы: В5-6-90ТР (а) в окологребнином пространстве, В5-6-90ТР(б) — внутри трещинной зоны.
Note. Rock composition: sample: В5-6-90ТР(а) in the near-fracture space, В5-6-90ТР(б) — inside the fracture zone.

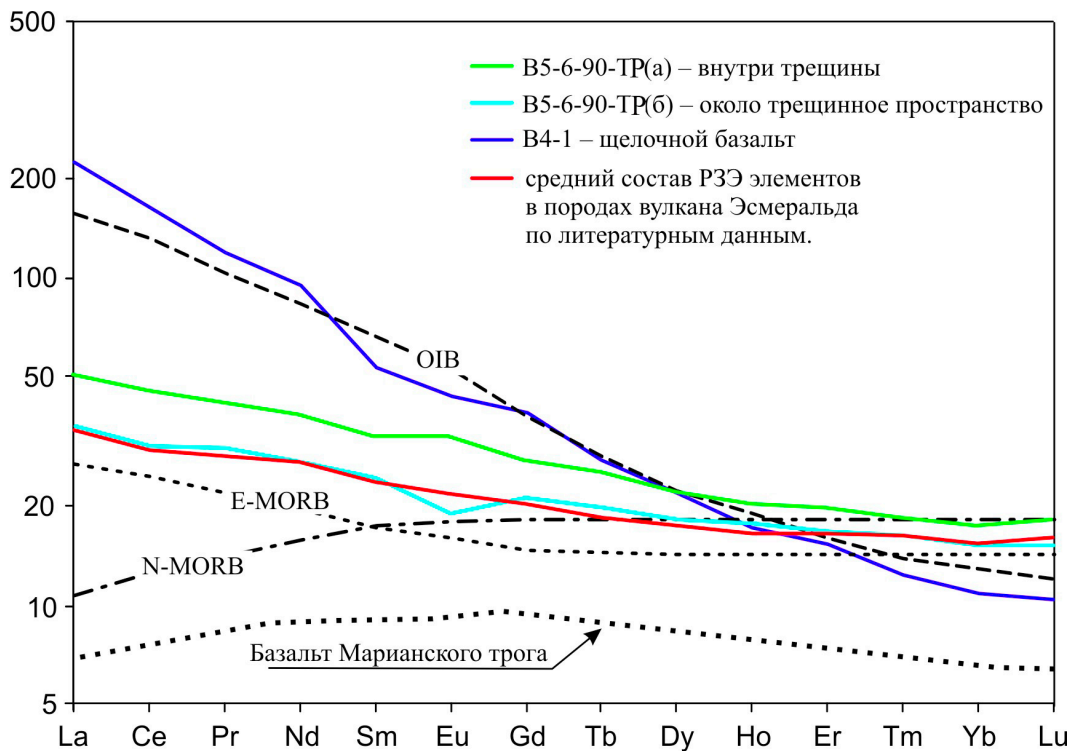


Рис. 4. Диаграмма содержания РЗЭ в породах подводного вулкана Эсмеральда.

Fig. 4. Diagram of REE content in rocks of the submarine Esmeralda volcano.

а также сапонитом (рис. 6а, коричневый цвет). Переход от трещинного пространства к андезибазальту в минералогическом плане — постепенный, характеризующийся сменой в составе породы светлых минеральных ассоциаций на темноцветные. Обращает на себя внимание то, что притрещинные зоны резко обогащены газовыми пустотами. Скопления минералов РЗЭ приурочены к наиболее проницаемым участкам, как в породе, так и в трещинном пространстве.

Основными породообразующими минералами в андезибазальтах, слагающих постройку подводного вулкана Эсмеральда, являются плагиоклаз — лабрадор и пироксен — авгит. В притрещинной зоне образца В5-6-90ТР в отличие от этого присутствует широкий ряд составов плагиоклаза от последних номеров олигоклаза до первых номеров битовнита, и пироксена — не авгита, а геденбергита. Присутствуют зародышевые фазы пироксенита — волластонита. Перечисленные минералы не характерны для неизменных андезибазальтов. Их присутствие обычно отмечается в скарнах или в контаминированных магматических породах. Согласно результатам декрепитации газовой-жидких включений в минералах из контаминированных щелочных вулканитов Италии волластонит кристаллизуется в интервале температур 1240–1320 °С, а геденбергит при 1150–1180 °С (Николаева, 2014). Кристаллизация этих минералов по данным цитируемого автора происходила из гомоген-

ной мелилититовой магмы, обогащенной CO_2 и содержащей 0.5–0.6 мас. % H_2O и 0.1–0.2 мас. % F.

Температура кристаллизации сапонита (группа глины) не может превышать 450 °С. Формы выделений сапонита и его взаимоотношения с высокотемпературными минералами позволяет предположить, что глинистый минерал не первичен, а замещает первичную матрицу, которой мог быть остаточный расплав, заполняющий трещину. В результате кристаллизации плагиоклаза, Fe-Са-пироксена, Fe-Са-и РЗЭ-минералов остаточный расплав обогащался магнием, что способствовало, либо образованию магниевого стекла, в последствии замещенного Mg-сапонитом, либо при быстром остывании остаточного расплава, непосредственной кристаллизации сапонита. Это предположение подтверждает морфология минералогических ассоциаций геденбергит+гематит с одной стороны и сапонит+арагонит — с другой (рис. 7). Высокотемпературные минералы погружены в сапонитовый цемент. Разорванные контуры геденбергита слегка «врезающиеся» в окружающий цемент могут свидетельствовать о чуть более раннем формировании этого минерала по сравнению с окружающим сапонитовым цементом. Если бы сапонит не замещал первичную субстанцию, а кристаллизовался в свободном пространстве, он, как любой минерал группы глины, заместил бы ранее образованный геденбергит.

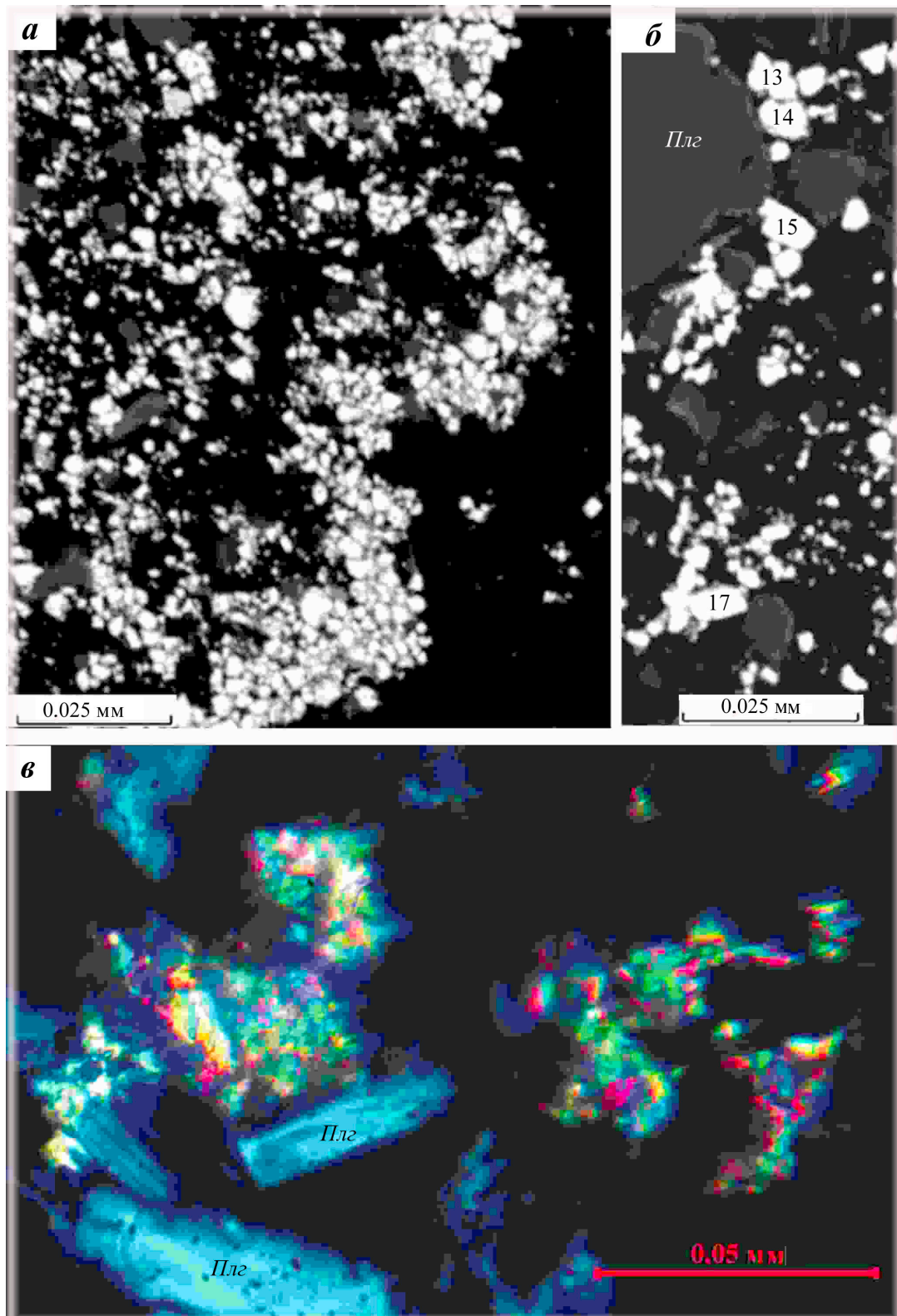


Рис. 5. Локализация редкоземельных минералов: *а* — скопления выделений фторгидроксидов РЗЭ в пространстве газовой полости (сканирующий электронный микроскоп); *б* — тоже, номера 13–15, 17 на отдельных кристаллах соответствуют номерам анализов в таблице 4; *в* — тоже (оптический микроскоп). Яркие окраски — скопления гидроксидов РЗЭ. *Плг* — кристаллы плагиоклаза.

Fig. 5. Localization of rare earth minerals: *a* — accumulations of REE fluorohydroxides in the space of the gas cavity (scanning electron microscope); *b* — same, numbers 13–15 and 17 on individual crystals correspond to the numbers of analysis in Table 4; *v* — same (optical microscope). Bright colors are accumulations of REE hydroxides. *Плг* — plagioclase crystals.

Таблица 3. Средний (из 71 анализа) химический состав минералов РЗЭ**Table 3.** Average (71 analyses) chemical composition of REE minerals

Содержание (мас. %)	Ce < 15	Ce 15–30; La > 20	Ce 15–30; La < 20	Ce 30–40	Ce 40–50	Ce 50–75	Ce > 75
Количество анализов	15	12	9	20	7	5	3
%	21	17	13	28	10	7	4
Si	8.32	2.07	7.39	1.07	0.51	0.70	0.09
Ti	0.03	-	-	-	-	-	-
Al	0.42	0.58	1.55	0.34	0.09	0.20	0.06
ΣFe	7.75	1.48	3.05	0.42	1.69	0.45	-
Mn	0.01	-	-	-	-	-	-
Mg	2.39	0.69	2.04	0.25	0.13	0.40	-
Ca	8.35	-	3.29	0.55	0.29	0.31	0.11
Na	0.06	0.03	0.40	0.07	-	-	-
K	-	-	0.02	-	-	-	-
S	-	-	0.02	-	-	-	-
Mo	0.10	0.16	-	-	-	0.17	-
V	0.04	-	-	-	-	-	-
La	23.28	37.31	16.60	24.65	25.52	6.28	2.82
Ce	11.16	26.75	26.90	35.62	49.34	68.76	79.01
Pr	2.13	3.90	3.46	4.71	2.96	0.64	1.13
Nd	2.01	1.27	7.23	9.86	0.20	0.47	-
Sm	0.05	-	0.10	0.10	-	-	-
Gd	-	-	-	-	-	-	0.19
F	8.72	14.93	9.17	10.65	7.65	1.26	-
O	25.11	10.82	18.72	11.69	11.61	20.32	16.58
Cl	0.05	-	0.04	-	-	-	-
Сумма	99.98	99.99	99.98	99.98	99.99	99.96	99.99

Минеральный состав, зональное строение и насыщенность газовыми пустотами приконтактной части вмещающего андезибазальта является свидетельством взаимодействия горячего флюида с веществом заполняющим трещинное пространство.

Резкий перепад давления привел к ураганному выходу газов из вновь внедрившегося расплава. Вместе с газовой фазой из расплава ушли растворенные редкие и рассеянные элементы, в том числе и редкоземельные. Исходя из этого, присутствие обильной редкоземельной минерализации в свободных пространствах можно объяснить наличием «внутренних фумарол» и специфических условий, благоприятных для осаждения соединений редкоземельных элементов из флюидной фазы. Это, в частности, высокая концентрация РЗЭ в флюидной фазе, высокая температура и умеренное давление внутри изолированного пространства в вулканической постройке. Покинуть это пространство газу или газовой-жидкой фазе невозможно вследствие перекрытия места минера-

лообразования не только «панцирем» вмещающей породы, но и давлением водной массы, перекрывающей подводную вулканическую постройку. Вулканические газы, в которых HF, CO₂, H₂, H₂O играют значительную роль способствуют удержанию и переносу в той или иной форме соединений РЗЭ, которые флюидная фаза экстрагировала из магмы и вмещающих пород. Изменение физико-химических условий приводит к возможности осаждения РЗЭ из флюида на стенках трещин и газовых пузырей (вакуолей) в андезибазальтах в виде фторгидроксидов, гидроксидов и оксидов. Локальные изменения условий внутри газовых пустот порождают химически неравномерное осаждение соединений РЗЭ элементов и, в связи с этим, формирование широкого ряда составов Ln-минералов. Судя, по положительной корреляции между La и F, первыми и в наиболее высокотемпературных условиях из газовой фазы осаждались фторгидроксиды обогащенные лантаном. Оксиды церия образовывались на конечных стадиях процесса.

Таблица 4. Химический состав конкретных единичных кристаллов РЗЭ (мас. %)
 Table 4. Chemical composition of specific single crystals of rare earth elements (wt. %)

Анализ №	13	14	15	17	27	45	52
	La > Ce	Ce > La	La >> Ce	La >> Ce ↑F	Ce > La↑Nd	Ce ~ La	Ce
Si		0.32	0.20			1.13	1.22
Al						0.34	0.23
Fe		0.22				1.42	4.07
Mg						0.98	
Ca	0.48	0.28	0.41	0.29	0.81	1.20	1.28
La	38.75	32.40	50.03	49.40	23.07	30.50	
Ce	31.19	36.84	15.16	14.63	33.58	36.39	76.77
Pr	4.49	2.24	4.42	2.62	3.78	3.54	
Nd					9.92		
F	12.09	14.08	17.38	21.45	16.49	9.27	
O	13.00	13.01	12.39	11.60	12.35	15.23	16.42
Пересчет анализов на формульные единицы							
Si		0.01	0.01			0.04	0.03
Al						0.01	0.01
Fe						0.02	0.07
Mg						0.04	
Ca	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.03	0.03
La	0.28	0.23	0.36	0.36	0.17	0.22	
Ce	0.22	0.26	0.11	0.10	0.24	0.26	0.55
Pr	0.03	0.01	0.03	0.02	0.03	0.02	
Nd					0.07		
F	0.64	0.74	0.91	1.13	0.87	0.49	
O	0.81	0.81	0.77	0.72	0.77	0.95	1.03
Предполагаемая валентность РЗЭ	3	3	3	3	3	3	4
Предполагаемая формула минерала	$Ca_{0,01}Ln_{0,53}(OH)_{0,81}O_{0,08}I_{1,61}$	$Ca_{0,01}Ln_{0,50}(OH)_{0,81}I_{1,55}$	$Ca_{0,01}Ln_{0,50}(OH)_{0,91}I_{1,68}$	$Ca_{0,01}Ln_{0,48}(OH)_{0,37}I_{1,50}$	$Ca_{0,02}Ln_{0,51}(OH)_{0,77}I_{1,64}$	$Ca_{0,03}Ln_{0,50}(OH)_{0,83}O_{0,12}I_{1,44}$	$Ce_{0,55}O_{1,03}$
Баланс зарядов	1.61	1.52	1.52	1.50	1.57	1.56	2.20
	-1.61	-1.55	-1.68	-1.50	-1.64	-1.56	-2.06
Излишек заряда	0	-0.03	-0.16	0.00	-0.07	0.00	0.14

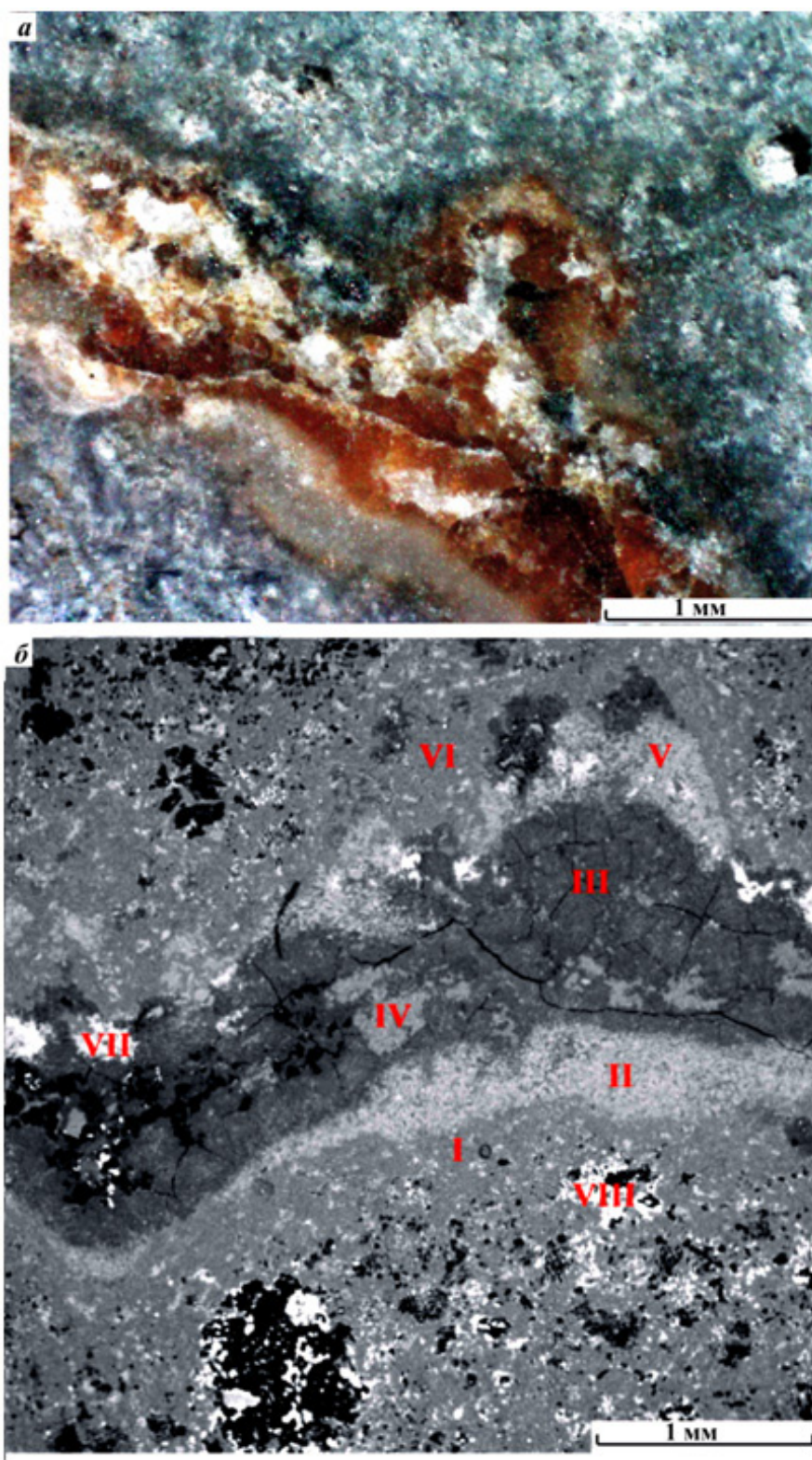


Рис. 6. Строение трещинного пространства, обр. В5-6-90ТР: заполнение трещинного пространства новообразованными минералами и зональность околотрещинного пространства, фото штуфа в отраженном свете, бинокляр, 36× (а); то же, сканирующий электронный микроскоп (б). Римские цифры — номера зон, четко различимых в трещинном и околотрещинном пространствах андезибазальта. Ярко белые скопления — выделения минералов РЗЭ.

Fig. 6. Structure of the fracture space, sample. B5-6-90TP: filling of the fracture space with newly formed minerals and zonal of the near-fracture space, photo of the ore in reflected light, binocular, 36× (a); same, scanning electron microscope (b). Roman numerals are numbers of zones clearly distinguishable in the fracture and near-fractured spaces of basaltic andesite. Bright white clusters are allocations of REE minerals.

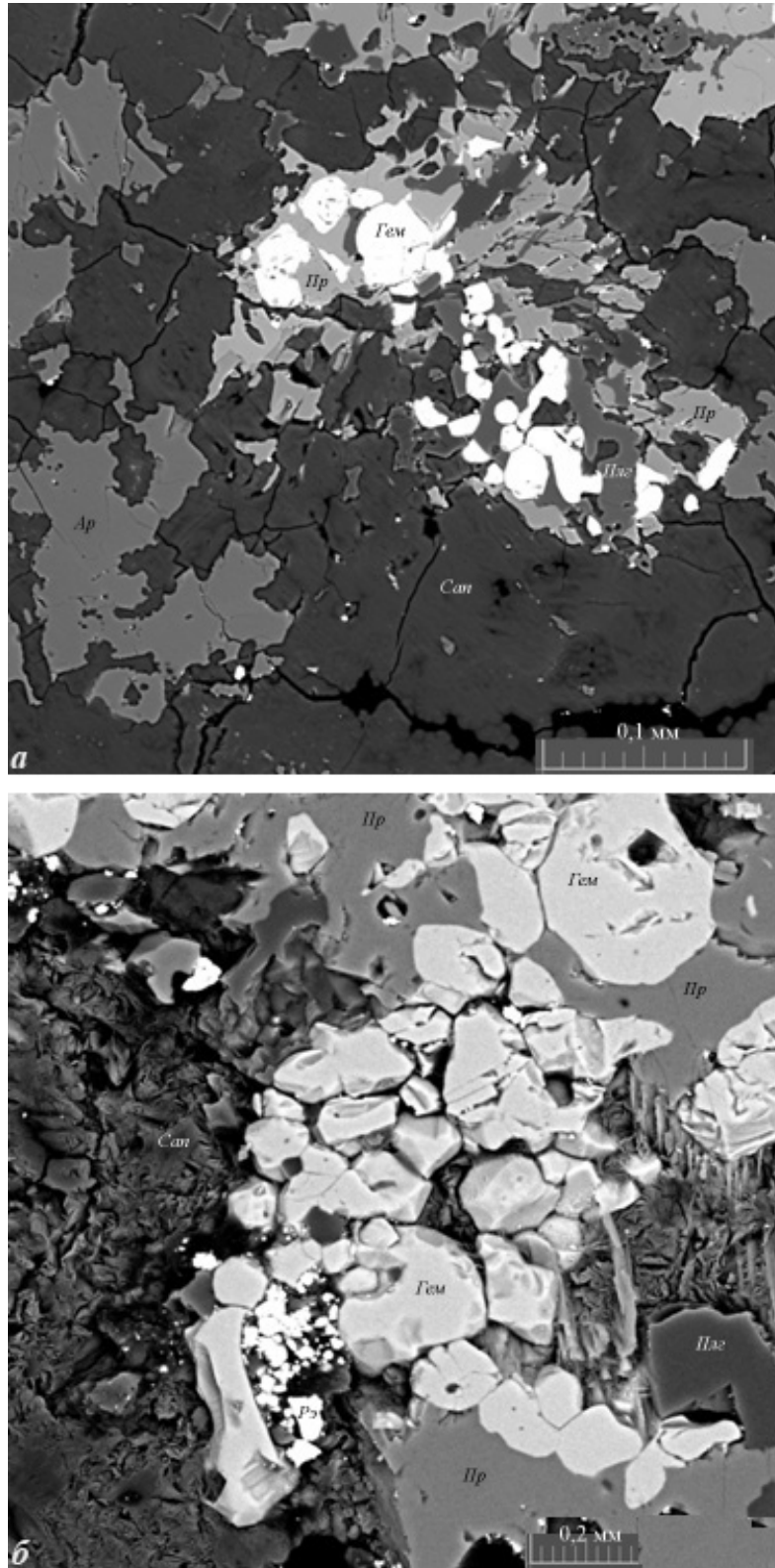


Рис. 7. Строение внутренней зоны трещинного пространства, обр. В5-6-90ТР: ассоциация геденбергит+гематит, понруженная в сапонит-арагонитовый цемент (а); геденбергит+гематит+ F-гидроксиды РЗЭ, погруженные в сапонитовый цемент (б). Ар — арагонит, Гем — гематит, Пр — пироксен (геденбергит), Плг — плагиоклаз, Рэ — фторгидроксиды РЗЭ, Сап — сапонит.

Fig. 7. Structure of the internal zone of the fracture space, sample B5-6-90TR: hedenbergite+hematite association embedded in saponite-aragonite cement (a); hedenbergite+hematite+REE F-hydroxides immersed in saponite cement (b). Ar — aragonite, Gem — hematite, Pr — pyroxene (hedenbergite), Plg — plagioclase, Pz — REE fluorohydroxides, Sap — saponite.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное изучение минерального состава андезибазальта, рассеченного трещиной, позволило впервые для подводного вулкана Эсмеральда установить присутствие редкоземельных минералов, определить их состав и условия образования. Минералы локализованы в свободных внутритрещинных зонах и газовых вакуолях.

В образцах пористого щелочного базальта с более высоким, чем в андезибазальте, валовым содержанием РЗЭ собственно редкоземельные минералы не обнаружены.

Предполагается, что тектонические подвижки привели к возникновению проницаемых зон в консолидированных ранее андезибазальтах. Вследствие перепада давления из глубинного магматического резервуара по ослабленным путям просочились новые порции расплава, состав которых отличался от состава родоначальной магмы для вмещающих андезибазальтов.

Небольшие объемы внедрившегося расплава, заполнившего трещину, не позволили газовой составляющей расплава пробить «броню» из перекрывающих пород и водной массы. Резкий перепад давления привел к ураганному выходу газов из внедрившегося расплава. Вместе с флюидной фазой из расплава ушли растворенные редкие и рассеянные элементы, в том числе и редкоземельные. Изменение физико-химических привело к формированию на стенках газовых полостей и других свободных пространств минеральных ассоциаций РЗЭ.

Высокие температуры и наличие во флюиде CO_2 , H_2O и соединений фтора, привели к образованию минералов — фторгидроксидов и оксидов РЗЭ и оксида железа — гематита. В составе минералов присутствуют только легкие РЗЭ, среди которых преобладают Се и La.

В описываемой породе для формирования минеральных отложений (F-гидроксидов, гидроксидов и оксидов РЗЭ) не требуется повышенных содержаний РЗЭ в расплаве. Концентрация РЗЭ в полости трещины лишь слегка превышает таковую во вмещающем андезибазальте. Она соответствует значениям E-MORB, т.е. средним содержаниям РЗЭ в областях срединно-океанических хребтов. Осаждение соединений РЗЭ и формирование минеральных фаз связано с наличием активного, подвижного флюида и со специфическими физико-химическими условиями, создавшимися во внутренних частях постройки активного вулкана Эсмеральда.

Авторы благодарны Э.Э. Сендерову за помощь в интерпретации полученных результатов.

Работа выполнена в рамках госзаданий Института вулканологии и сейсмологии ДВО РАН «Петролого-геохимические и минералогиче-

ческие особенности вулканизма Курило-Камчатской дуги как отражение глубинных процессов в северо-западной части Тихого океана на меловом и кайнозойском этапах» (№ государственной регистрации АААА-А20-120121090011-4) и «Закономерности строения и эволюции Курило-Камчатской островодужной системы и прикамчатской акватории Тихого океана: геохимические и минералогические особенности пород, источники вещества, породообразующие процессы, полезные ископаемые», а также Геологического института РАН «Мезомасштабные структуры океанического дна: строение, состав, происхождение, рудообразование» (№ государственной регистрации НИР: 122011800645-0).

Список литературы [References]

- Ананьев В.В., Петрова В.В., Рашидов В.А.* Состав пород подводного вулкана Эсмеральда (Марианская островная дуга) // Вулканизм и связанные с ним процессы. Материалы XXVI ежегодной научной конференции, посвященной Дню вулканолога, 30–31 марта 2023 г. / Главный редактор: член-корреспондент РАН А.Ю. Озеров. Петропавловск-Камчатский: ИВиС ДВО РАН, 2023а. С. 14–17 [*Ananiev V.V., Petrova V.V., Rashidov V.A.* The composition of the rocks of the underwater Esmeralda volcano (Mariana Island arc) // *Volcanism and related processes. Proceedings of the XXVI annual scientific conference dedicated to the Volcanologist Day, March, 30–31, 2023 / Corresponding Member of the RAS A.Yu. Ozerov. Petropavlovsk-Kamchatsky: IVS FEB RAS, 2023a. P. 14–17 (in Russian)*].
- Ананьев В.В., Петрова В.В., Рашидов В.А.* Новые данные о петролого-минералогическом составе пород, слагающих подводный вулкан Эсмеральда (Марианская островная дуга) // Геология морей и океанов: Материалы XXV Международной научной конференции (Школы) по морской геологии. Москва 13–17 ноября 2023 г. М.: ИО РАН, 2023б. Т. II. С. 14–18 [*Ananiev V.V., Petrova V.V., Rashidov V.A.* New data on the petrological and mineralogical composition of the rocks composing the Esmeralda underwater volcano (Mariana island arc) // *Geology of seas and oceans: Proceedings of XXV International Conference on Marine Geology. Moscow: IO RAS, 2023b. V. II. P. 14–18 (in Russian)*].
- Горшков А.П., Абрамов В.А., Сапожников Е.А. и др.* Геологическое строение подводного вулкана Эсмеральда // Вулканология и сейсмология. 1980. № 4. С. 65–78 [*Gorshkov A.P., Abramov V.A., Sapozhnikov E.A. et al.* Geologicheskoe stroenie podvodnogo vulkana Esmeral'da *Journal of Volcanology and Seismology.* 1980. № 4. P. 65–78 (in Russian)].
- Колосков А.В., Рашидов В.А., Ананьев В.В.* Первая находка шпинель-лерцолитового ксенолита «неофиолитового типа» в задуговом бассейне Марианской островодужной системы // Океанология. 2020. № 4. С. 629–647. <https://doi.org/10.31857/S0030157420040139> [*Koloskov A.V., Rashidov V.A., Ananyev V.V.* First Discovery of a Nonophiolite-Type Spinel Lherzolite Xenolith in the Back-Arc Basin of

- the Mariana Island Arc System // *Oceanology*. 2020. V. 60. № 4. P. 548–564. <https://doi.org/10.1134/S0001437020040128>].
- Николаева А.Т.* Петрология мелилитсодержащих пород вулканов Купаелло и Колле Фаббри (Центральная Италия) // Дисс. канд. геол.-мин. наук. Новосибирск, 2014. 148 с. [*Nikolaeva A.S.* Petrologiya melilitsoderzhashchih porod vulkanov Kupaello i Kolle Fabbri (Central'naya Italiya). Diss. kand. geol.-min. nauk. Novosibirsk, 2014. 148 p. (in Russian)].
- Ananiev V.V., Petrova V.V., Rashidov V.A.* The Esmeralda Submarine Volcano at the Mariana Island Arc, And Some Features of the Constituent Rocks // *Journal of Volcanology and Seismology*. 2024. V. 18. № 1. P. 48–63. <https://doi.org/10.1134/S0742046323700410>
- Fedyunina N.N., Seregina I.F., Bolshov M.A. et al.* Investigation of the efficiency of the sample pretreatment stage for the determination of the Rare Earth Elements in rock samples by inductively coupled plasma mass spectrometry technique // *Analytica Chimica Acta*. 2012. V. 713. P. 97–102.
- Pearce J.A., Stern R.J., Bloomer Sh.H., Fryer P.* Geochemical mapping of the Mariana arc-basin system: Implications for the nature and distribution of subduction Components // *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*. 2005. V. 6. № 7. Q07006. 27 p. <https://doi.org/10.1029/2004GC000895>
- Stern R.J., Bibee L.D.* Esmeralda Bank: Geochemistry of an active submarine volcano in the Mariana island arc and its implication for magmagenesis in island arcs. *Carnegie Institution of Washington Year Book*, 1980. V. 79. P. 465–472.
- Stern R.J., Bibee L.D.* Esmeralda Bank: Geochemistry of an active submarine volcano in the Mariana Island Arc // *Contributions to Mineralogy and Petrology* 1984. V. 86. P. 159–169.
- Stern R.J., Bloomer Sh.H., Ping-Nan Lin et al.* Submarine arc volcanism in the southern Mariana Arc as an ophiolite analogue // *Tectophysics*. 1989. V. 168. № 1–3. P. 151–170.
- Wang X., Wang Z., Liu Y. et al.* Calcium Stable Isotopes of Tonga and Mariana Arc Lavas: Implications for Slab Fluid-Mediated Carbonate Transfer in Cold Subduction Zones // *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*. 2021. V. 126. e2020JB020207. 19 p. <https://doi.org/10.1029/2020JB020207>

FIRST INFORMATION ABOUT RARE EARTH MINERALIZATION IN ROCKS OF ESMERALDA VOLCANO (MARIANA ISLAND ARC)

V.A. Rashidov¹, V.V. Petrova², V.V. Ananyev¹, N.V. Gorkova²

¹*Institute of Volcanology and Seismology FEB RAS,
Petropavlovsk-Kamchatsky, Russia, 683006*

²*Geological Institute RAS, Moscow, Russia, 119017*

Received October 18, 2023; revised January 08, 2024; accepted March 25, 2024

The results of the study of rare earth mineralization in the rocks composing the Esmeralda underwater volcano located in the southern part of the Mariana island arc are presented. Despite the fact that the composition and structure of the Esmeralda volcano have been studied by various scientists for 75 years, information about the content of rare earth elements in its rocks is sporadic and is given in only six papers, and two of them present only average values. Our micro-level study of the mineral composition of the basaltic andesite, dissected by a crack, dredged during the 5th voyage of the research vessel «Vulcanologist» in 1978, made it possible for the first time for the Esmeralda volcano to establish the presence of rare earth minerals in its rocks, to determine their composition and formation conditions. The minerals were found to be localized in open crack zones and gas vacuoles.

Keywords: Esmeralda submarine volcano, Mariana island arc, rare earth mineralization.