

УДК 550.422 (98)

ПЕРВЫЕ ДАННЫЕ О СОДЕРЖАНИИ РТУТИ И ФОРМАХ ЕЕ НАХОЖДЕНИЯ В ЖЕЛЕЗОМАРГАНЦЕВЫХ И ЖЕЛЕЗИСТЫХ ОБРАЗОВАНИЯХ ЧАУНСКОЙ ГУБЫ

© 2023 г. К. И. Аксентов^{1,*}, М. В. Иванов¹, Е. И. Ярошук¹, А. Н. Чаркин¹, В. В. Саттарова¹,
А. В. Алаторцев¹, Д. В. Ким¹, Н. В. Зарубина², А. В. Старцев¹

Представлено академиком РАН Г.И. Долгих 28.06.2023 г.

Поступило 28.06.2023 г.

После доработки 21.08.2023 г.

Принято к публикации 30.08.2023 г.

Впервые получены данные по содержанию ртути и формам ее нахождения в железомарганцевых и железистых образованиях Чаунской губы (Восточно-Сибирское море). Согласно геохимической классификации, изученные образования относятся к диагенетическим. Уровень содержания ртути находится в пределах 8–26 мкг/кг, что в 2–5 раз ниже кларка для верхней части континентальной коры. Преобладающей формой нахождения ртути в железомарганцевых и железистых образованиях является минеральная.

Ключевые слова: ртуть, Чаунская губа, термосканирование, железомарганцевые образования, формы ртути

DOI: 10.31857/S2686739723601382, **EDN:** UNYXEC

В настоящее время возрастает количество исследований геохимии ртути в осадочных процессах на шельфе, подверженных антропогенному влиянию. С одной стороны, это связано с ее высокой токсичностью и биомagniфикацией, особенно в морской среде, с другой — развитием аналитической аппаратуры для определения ртути в компонентах окружающей среды на уровне ультрамикроконцентраций. Это позволило выявить масштабы антропогенного загрязнения ртутью вод и биоты Мирового океана. В то же время существуют мощные природные (геологические) источники ртути — вулканы, гидротермы, выветривание рудных месторождений. Детальное изучение распределения ртути в современных гидротермальных системах Южной Камчатки и Курильских островов позволило обратить внимание на ртуть как индикатора многих геологических (тектонических, геотермальных и рудообразующих) процессов [1]. В зоне влияния субмаринных гидротерм на подводном вулкане Пийпа

Берингова моря выявлено обогащение ртутью железомарганцевых корок относительно пемзы, на которой они образуются [2]. Аномально высокие концентрации ртути обнаружены в железомарганцевых конкрециях Восточно-Сибирского моря близ острова Беннетта, связанные с влиянием эндогенных газопаровых эксгаляций [3]. Также имеется опыт реконструкции динамики и направления течения Курисио по седиментационным записям ртути в донных отложениях Желтого моря в зависимости от степени влияния субмаринных гидротермальных источников [4]. Для арктического шельфа прогнозируется дополнительное поступление ртути, заключенной в многолетнемерзлых породах, в процессе таяния “вечной мерзлоты” при глобальном потеплении [5]. Тем самым изучение ртути и ее геохимической миграции весьма актуально не только как загрязнителя окружающей среды, но и как высокоинформативного индикатора геологических процессов. Помимо валового содержания важно знать формы нахождения ртути для выявления геохимических обстановок при решении геологических и экологических задач. Одним из простых и надежных способов диагностирования форм ртути в твердых образцах (горные породы, почвы, донные осадки) является комбинированный термо-атомно-абсорбционный анализ [6, 7].

Чаунская губа, как и многие арктические акватории, слабо изучена. Здесь известны залежи же-

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

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

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

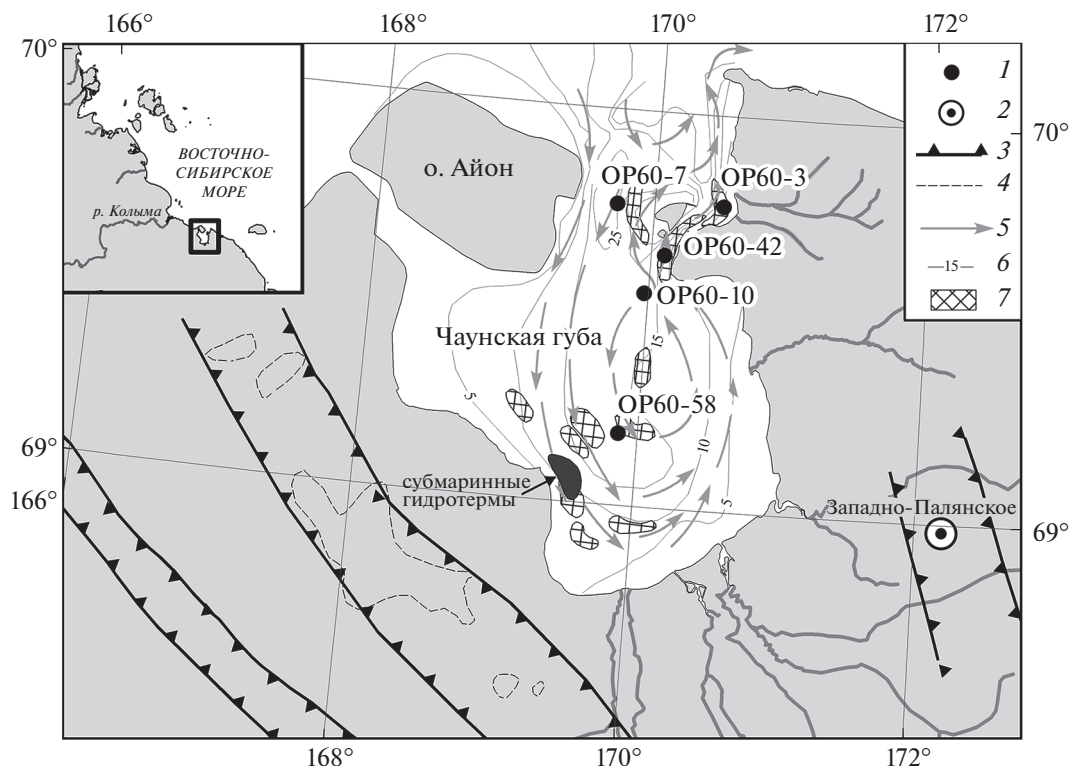


Рис. 1. Карта-схема района работ. 1 — станции отбора проб; 2 — ртутное месторождение [10]; 3 — ртутные минералогические провинции [10]; 4 — ореолы рассеивания киновари [10]; 5 — течения [11]; 6 — изобаты [11], 7 — поля распространения конкреций [8].

лезомарганцевых образований [8]. В 2020 г. в ходе выполнения рейса № 60 на НИС “Академик Опарин” в Чаунской губе впервые были обнаружены субмаринные низкотемпературные термальные источники, которые выделены по геохимическим и радиоизотопным данным (включая растворенный короткоживущий изотоп ^{224}Ra) [9], которые могут быть потенциальным источником ртути. Вместе с этим на прилегающей суше расположены ртутные минералогические провинции и крупное месторождение ртути — Западно-Палайское (рис. 1). Выветривание ртутьсодержащих горных пород обрамления акватории также может является дополнительным источником ртути в морской среде залива. Следовательно, возможно предположить концентрирование ртути в железомарганцевых образованиях как при осаждении рудного вещества из гидротермального флюида, так и в процессе диагенетических преобразований после седиментации осадочного материала.

Целью данной работы является определение уровня концентрации ртути и форм ее нахождения в железомарганцевых и железистых образованиях Чаунской губы.

Пробоотбор проводился дночерпателями различной конструкции в рейсе № 60 на НИС “Ака-

демик Опарин” (рис. 1) [12]. Полученные образования отчищали от подстилающих донных осадков, высушивали и перетирали в агатовой ступке. Определение содержания ртути проводилось на атомно-абсорбционном спектрометре РА915М с пиролизической приставкой ПИРО. На этом же комплексе, дополненным термопарой, были проведены исследования по определению форм ртути на основе термо-атомно-абсорбционного анализа по опробованной методике [6, 7]. Определение макро- и микросостава методами ИСП-МС, ИСП-АЭС, и органического углерода на анализаторе углерода Shimadzu TOC-V с приставкой SSM-5000A для анализа твердых проб проводили в Приморском центре локального элементного и изотопного анализа ДВГИ ДВО РАН [13]. Рентгенофазовый анализ проводили в ИГМ СО РАН.

Исследуемые образования небольшого размера (1–4 см) шаровидной (образец ОР60-58), эллипсоидной, эритроцитовидной, уплощенной (образец ОР60-3) формы от светло- до темно-коричневого цвета (рис. 2). Рентгенофазовый анализ показал, что образцы ОР60-42 и ОР60-58 состоят из рентгеноаморфной фазы на 90–95%, присутствуют следы хлорита, кварца, плагиоклаза. В образце ОР60-58 обнаружен тодорокит (очень сильно разупорядоченный) в содержании до 5%. Содерж-

жание рентгеноаморфной фазы до 50–60% выявлено в образцах ОР60-3 и ОР60-10, остальная минеральная часть представлена кварцем от 3–5% до 10–15%, хлоритом 3–7%, слюдой 3–5%, плагиоклазом 1–2%, следами КППШ и сидерита. В образце ОР60-10 содержится разупорядоченный гетит до 20%. В образце ОР60-7 рентгеноаморфная фаза не обнаружена. Основной минеральный состав следующий: хлорит ~35–40%, кварц ~25–30%, слюда ~20–25%, плагиоклаз ~2–3%, пироксен ~1–2%, следы КППШ. По химическому составу образования различны, в особенности по концентрации марганца (0.27–13.00%, в среднем 3.55%) (табл. 1). Минимальные концентрации марганца обнаружены в образце ОР60-7, превышение уровня в 1% наблюдается в образцах ОР60-42 и ОР60-58. Кроме образца ОР60-7, в котором концентрации железа минимальны (7.95%), все образцы имеют уровень свыше 20%, но не более 30%. Внешне образования Чаунской губы похожи на железомарганцевые образования шельфа Карского моря и имеют схожий химический состав [14]. Согласно проведенным в работе [14] исследованиям, по сравнению химического состава железомарганцевых конкреций различного генезиса выделены диагностические геохимические показатели, по которым железомарганцевые и железистые образования Чаунской губы относятся к диагенетическим (рис. 3).

В целом изучаемые образования по химическому составу можно разделить на три вида.

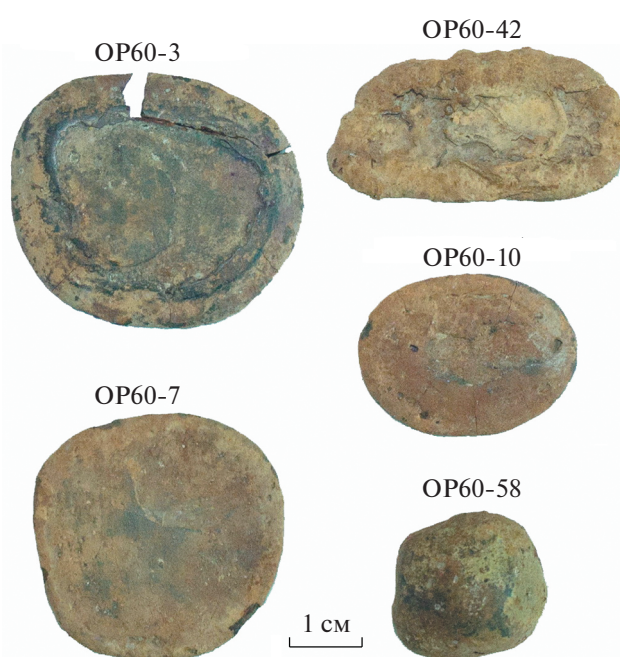


Рис. 2. Образцы железомарганцевых и железистых образований Чаунской губы.

К первому виду следует отнести образец ОР60-7, в котором концентрации железа, марганца и микроэлементов (мышьяк, сурьма, молибден) минимальны, а содержания терригенных компонентов (алюминий, кремний, титан) максимальны (табл. 1).

Таблица 1. Концентрации химических элементов и значения геохимических модулей

Показатель	ОР60-3	ОР60-7	ОР60-10	ОР60-42	ОР60-58
Ртуть, мкг/кг	9	11	8	26	21
Органический углерод, %	0.85	0.85	0.67	0.90	0.73
Марганец, %	0.64	0.27	0.49	3.37	13.0
Железо, %	28.9	8.0	20.8	24.2	22.2
Кремний, %	12.1	28.9	19.5	10.9	6.7
Алюминий, %	3.7	7.6	5.2	2.9	2.3
Фосфор, %	3.04	0.45	1.82	4.59	4.07
Титан, %	0.09	0.25	0.12	0.04	0.03
Кобальт, мг/кг	44	13	36	102	2.2
Никель, мг/кг	27	45	36	30	101
Медь, мг/кг	14	18	27	27	40
Мышьяк, мг/кг	1100	117	669	1154	997
Молибден, мг/кг	24	8	21	47	206
Сурьма, мг/кг	4.5	1.2	4.0	6.7	12.6
Церий, мг/кг	44	25	42	36	46
Hg/ТОС	1.1	1.2	1.3	2.9	2.9
Mn/Fe	0.02	0.03	0.02	0.14	0.59
EF _{Hg} (фактор обогащения)	0.3	0.2	0.2	1.2	1.3

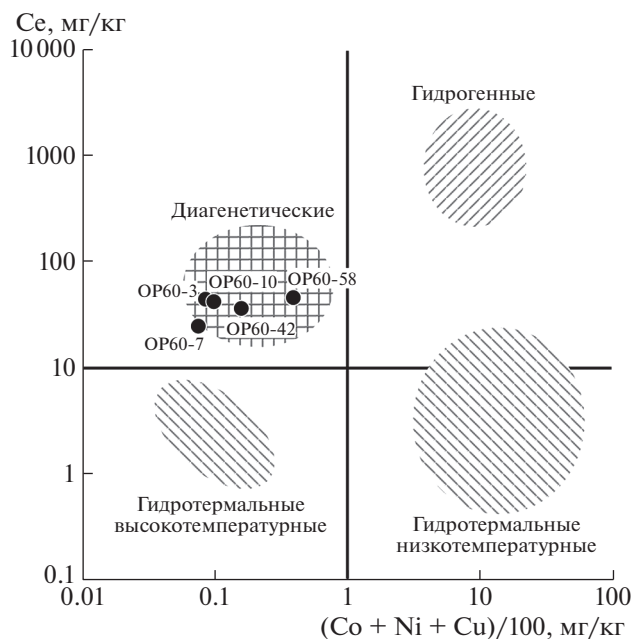


Рис. 3. Расположение изучаемых образований на диаграмме $\text{Se}-(\text{Co} + \text{Ni} + \text{Cu})/100$. Генетические поля выделены по [14].

Данный образец также географически обособлен – отобран на выходе из залива. Ко второму виду относятся образцы ОР60-3 и ОР60-10, в которых увеличивается доля марганца и рудных компонентов, при этом содержания железа достигают максимальных значений (до 28.9%). Остальные два образца ОР60-42 и ОР60-58 имеют максимальные концентрации марганца и рудных элементов, при этом экстремумы концентраций наблюдаются в образце ОР60-58, который расположен наиболее близко к участку субмариной разгрузки гидротермальных вод. Концентрация органического углерода имеет малую изменчивость, находясь в пределах 0.67–0.90%. Отмечаются высокие концентрации мышьяка (кроме образца ОР60-7) на уровне 1000 мкг/кг (табл. 1).

Содержания ртути также распределены неравномерно. В трех образцах ОР60-3, ОР60-7, ОР60-10 концентрация ртути находится на уровне 8–11 мкг/кг, в остальных – увеличивается вдвое и составляет 21–26 мкг/кг. Полученные значения значительно ниже концентраций в гидротермальных образованиях. Близ острова Беннетта Восточно-Сибирского моря концентрации ртути в железомарганцевых образованиях находятся на уровне 1200–11 600 мкг/кг [3]. В гидротермальных корках Японского моря концентрации ртути варьируют в пределах 100–480 мкг/кг [15]. Как уже упоминалось, в гидротермальных железомарганцевых корках на холме Ла-Виктория калифорнийского бордерленда концентрации ртути достигают 10 000 мкг/кг, при минимуме 127 мкг/кг,

хотя в целом для подобных образований в Тихом океане среднее значение составляет 18 мкг/кг [16]. В сравнении с кларком ртути в верхней части континентальной коры (56 мкг/кг) [17], концентрации ртути в железистых и железомарганцевых образованиях Чауской губы ниже в 2–5 раз. Используя показатель “фактор обогащения (ЕF)”, отношение нормированных, как правило на алюминий, концентраций металлов на такое же нормирование металлов в верхней части континентальной коры, обнаружено, что для трех образцов с низким содержанием марганца ЕF ртути находится в пределах 0.2–0.3, а с относительно высокими содержаниями марганца – 1.2–1.3 (табл. 1).

Комбинированный термо-атомно-абсорбционный анализ показал преобладание пиков выхода ртути в диапазоне 400–500°C (рис. 4), что соответствует минеральной форме нахождения ртути [6, 7]. В то же время имеются и другие формы. Так, в образце ОР60-42 термограмма имеет параболический вид, а пик выхода расположен в пределах 330–370°C, который приходится на сульфидную форму [6, 7]. В образце ОР60-3 обнаружено два пика, первый находится в пределах 200–220°C, второй – 470–530°C. Температура выхода при 190–290°C диагностирует физически-связанные формы ртути [6, 7]. Для образцов ОР60-10 и ОР60-58 наблюдается тип термограммы, при котором выход ртути начинается в пределах низких температур и в дальнейшем идет непрерывный рост извлечения до резкого пика в области 400–500°C, что свидетельствует о наличии нескольких форм ртути с преобладанием минеральной. Для сравнения, пики температуры выхода ртути в гидротермальных железомарганцевых корках гайота Сет (Северо-Западная Пацифика) находятся в диапазонах 223–270°C и 550–600°C [18].

В настоящее время в осадочной геохимии все чаще используется отношение ртути к органическому углероду (Hg/TOC) в качестве индикатора привноса вулканического и гидротермального вещества в осадочные породы [19]. Вариации Hg/TOC в изучаемых образованиях составили 1.1–1.3 мг/кг в железистых и 2.9 мг/кг в более марганцевых (табл. 1). Полученные значения довольно низкие даже для современных морских донных отложений. Так, в донных отложениях Курильской котловины и прикурильского склона значения Hg/TOC находятся на уровне 3.0–10.0 мг/кг, а в слоях накопленных, предположительно, под воздействием гидротерм, Hg/TOC достигает значений 32.0 мг/кг [20].

Таким образом, впервые определены концентрации ртути в железомарганцевых и железистых образованиях Чаунской губы Восточно-Сибирского моря. Изученные образования условно можно разделить на два типа по концентрации ртути: с уровнем 8–11 мкг/кг и с уровнем 21–

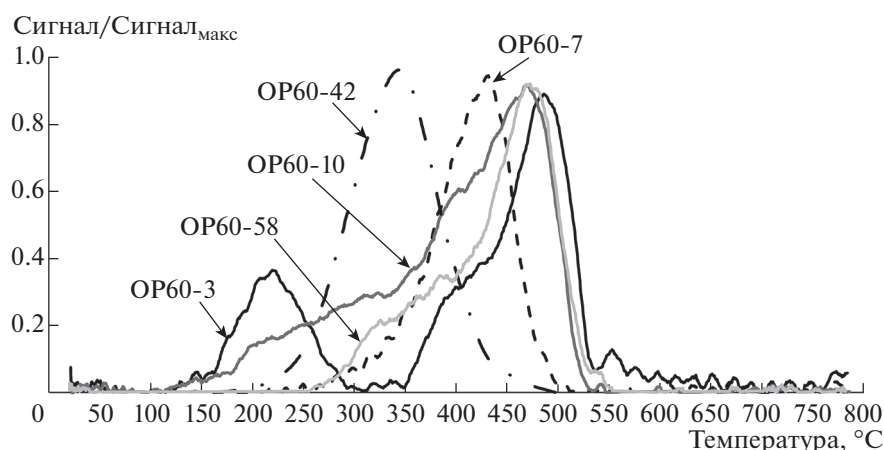


Рис. 4. Термограммы выхода ртути.

26 мкг/кг, которые также обособляются по другим химическим показателям. Полученные концентрации имеют очень низкий уровень, что не характерно для гидротермальных систем, что в свою очередь может подтверждать диагенетическое происхождение исследованных образцов. Повышенное концентрирование ртути наблюдается в более марганцевых образованиях, при этом основной формой нахождения ртути является минеральная. Наличие других форм предполагает различные пути поступления (включая гидротермальную компоненту) и накопления ртути в железомарганцевых и железистых образованиях Чаунской губы, что требует дальнейшего детального изучения.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Проведение экспедиции, сбор геологического материала и первичная обработка проводились за счет гос. тем № АААА-А20-120011090005-7 и № 121021700342-9. Определение содержания тяжелых металлов, углерода органического и ртутнометрические исследования выполнены за счет гранта Российского научного фонда № 18-77-10017, <https://rscf.ru/project/18-77-10017>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рычагов С.Н., Нуждаев А.А., Степанов И.И. Ртуть как индикатор современной рудообразующей газо-гидротермальной системы (Камчатка) // Геохимия. 2014. № 2. С. 145–157.
2. Астахов А.С., Иванов М.В., Ли Б.Я. Гидрохимические и атмохимические ореолы рассеяния ртути над гидротермальными источниками подводного вулкана Пийпа (Берингово море) // Океанология. 2011. Т. 51. № 5. С. 879–888.
3. Батулин Г.Н., Дубинчук В.Т., Овсянников А.А., Рашидов В.А. Железомарганцевые конкреции Восточно-Сибирского моря близ острова Беннетта // Океанология. 2017. Т. 57. № 5. С. 782–790.
4. Zou J., Chang Y., Zhu A., Chen M., Kandasamy S., Yang H., Cui J., Yu P., Shi X. Sedimentary mercury and antimony revealed orbital-scale dynamics of the Kuroshio Current // Quaternary Science Reviews. 2021. V. 265. P. 107051.
5. Schuster P.F., Schaefer K.M., Aiken G.R., Antweiler R.C., Dewild J.F., Gryziec J.D., Gusmeroli A., Hugelius G., Jafarov E., Krabbenhoft D.P., Liu L., Herman-Mercer N., Mu C., Roth D.A., Schaefer T., Striegl R.G., Wickland K.P., Zhang T. Permafrost Stores a Globally Significant Amount of Mercury // Geophys. Res. Lett. 2018. V. 45. № 3. P. 1463–1471.
6. Таусон В.Л., Гелетий В.Ф., Меньшиков В.И. Уровни содержания, характер распределения и формы нахождения ртути как индикаторы источников ртутного загрязнения природной среды // Химия в интересах устойчивого развития. 1995. № 3. С. 151–159.
7. Petranich E., Predonzani S., Acquavita A., Mashyanov N., Covelli S. Rapid thermoscaning technique for direct analysis of mercury species in contaminated sediments: From pure compounds to real sample application // Applied Geochemistry. 2022. V. 143. P. 105393.
8. Безродных Ю.П., Агарков А.П., Валнетер А.П., Вейнбергс И.Г., Розе В.К., Шибанов В.М., Левит М.И. Железомарганцевые конкреции Чаунской губы (Восточно-Сибирское море) // Проблемы морских минеральных ресурсов / Ред. Н.М. Давиденко, П.В. Бабкин, В.А. Биланенко и др. Владивосток: ДВНЦ АН СССР, 1984. С. 116–121.
9. Чаркин А.Н., Семкин П.Ю., Кособоков К.Н., Гуленко Т.А., Семин В.Л., Ульянцев А.С., Колбасова Г.Д., Юрикова Д.А., Тищенко П.П., Леусов А.Э., Кукла С.П., Зверев С.А., Тищенко П.Я., Орлова Т.Ю., Морозова Т.В. Комплексные исследования состояния морских экосистем восточно-арктических и дальневосточных морей в 60-м рейсе НИС “Академик Опарин” / Итоги экспедиционных исследований в 2020 году в Мировом океане и внутренних водах: тезисы докладов всероссийской научной конференции (г. Москва, 24–26 февраля 2021 г.). Отв. ред. Т.В. Дабижа. Севастополь: ФГБУН ФИЦ МГИ, 2021. С. 96–99.

10. Прудниченко В.С. Государственная геологическая карта Российской Федерации (новая серия). Карта полезных ископаемых. Масштаб 1 : 1000000. Серия Билибино. Лист R-58-(60). СПб.: ВСЕГЕИ, 1998.
11. Экосистемы, флора и фауна Чаунской губы Восточно-Сибирского моря / Под ред. Скарлато А.О. В серии: Исследования фауны морей. Вып. 47 (55). СПб.: ЗИН РАН, 1994. 267 с.
12. Ульянцев А.С., Чаркин А.Н., Семин В.Л., Семкин П.Ю., Кукла С.П. Морфологическое разнообразие железомарганцевых конкреций Чаунской губы / Геология морей и океанов: материалы XXIV Международной научной конференции (Школы) по морской геологии. Т. IV. М.: ИО РАН, 2022. С. 163–167.
13. Зарубина Н.В., Блохин М.Г., Михайлик П.Е., Сегренев А.С. Определение элементного состава стандартных образцов железомарганцевых образований методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой // Стандартные образцы. 2014. № 3. С. 33–44.
14. 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.
15. Батурич Г.Н. Геохимия гидротермальных железомарганцевых корок Японского моря // ДАН. 2012. Т. 445. № 2. С. 179–184.
16. Hein J.R., Koschinsky A., McIntyre B.R. Mercury- and silver-rich ferromanganese oxides, Southern California Borderland: deposit model and environmental implications // *Economic Geology*. 2005. V. 100. № 6. P. 1151–1168.
17. Wedepohl K.H. The composition of the continental crust // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1995. V. 59. № 7. P. 1217–1232.
18. Михайлик П.Е., Ханчук А.И., Михайлик Е.В., Иванов М.В., Рашидов В.А., Зарубина Н.В., Блохин М.Г., Баринев Н.Н., Плетнев С.П. Аномально высокое содержание ртути в гидротермальных железомарганцевых корках гайота Сет (СЗ Пацифика) // Геология и геофизика. 2018. Т. 59. № 3. С. 275–1285.
19. Rakociński M., Książak D., Pisarzowska A., Marynowski L. Mercury evidence of intense submarine volcanism and hydrothermal activity during a mid-Tournaisian anoxic event in the Carnic Alps // *Gondwana Research*. 2022. V. 109. P. 225–238.
20. Aksentov K.I., Sattarova V.V. Mercury geochemistry of deep-sea sediment cores from the Kuril area, northwest Pacific // *Progress in Oceanography*. 2020. V. 180. P. 102235.

THE FIRST DATA OF THE CONTENT OF MERCURY AND ITS FORMS FINDING IN THE FERROMANGANESE AND FERROUS FORMATIONS OF THE CHAUN BAY

K. I. Aksentov^{a, #}, M. V. Ivanov^a, E. I. Yaroschuk^a, A. N. Charkin^a, V. V. Sattarova^a, A. V. Alatorstev^a, D. V. Kim^a, N. V. Zarubina^b, and A. V. Startsev^a

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

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

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

Presented by Academician of the RAS G.I. Dolgikh June 28, 2023

For the first time, the data of mercury content and its forms in the ferromanganese and ferruginous formations of the Chaun Bay (East Siberian Sea) were obtained. According to the geochemical classification, the studied formations belong to diagenetic. The level of mercury content ranges from 8 to 26 µg/kg, that is two to five times lower than the clark for the upper part of the continental crust. The isomorphic (mineral) form of mercury is predominant in ferromanganese and ferruginous formations.

Keywords: mercury, Chaun Bay, thermal scanning, ferromanganese formations, forms of mercury