

ТЕРМОФОРМЫ РТУТИ И ОСОБЕННОСТИ ИХ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ В ОСАДОЧНОЙ ТОЛЩЕ ХРЕБТА ХУАН ДЕ ФУКА

© 2020 г. Л. Н. Лучшева^а, *, В. Б. Курносов^а, Ю. И. Коновалов^а

^аГеологический институт РАН,
Пыжевский пер., 7, Москва, 119017 Россия
*e-mail: lluch@mail.ru

Поступила в редакцию 23.07.2019 г.
После доработки 31.07.2019 г.
Принята к публикации 08.08.2019 г.

Изучено вертикальное распределение концентраций валовой ртути и ее термоформ в голоцен-верхнеплейстоценовых осадочных породах активного гидротермального поля “Dead Dog” в Срединной Долине хребта Хуан де Фука Тихого океана. Образцы осадков отобраны из керна скважины 858В, пробуренной по проекту ODP на вершине сульфидного холма в зоне восходящего потока гидротермального флюида, вблизи от источника с температурой 276°C. Содержание ртути и ее термоформ определены методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) с термической атомизацией. Максимальные концентрации ртути в осадках достигают 10.3 мкг/г, она присутствует в шести термоформах: свободной (СВ), хлоридной (ХЛ), физически сорбированной (ФС), химически сорбированной (ХС), сульфидной (СФ) и изоморфной (ИЗ). В разрезе осадочной толщи контрастные концентрации ртути чередуются подобно “слоеному пирогу” вследствие ее накопления на геохимических барьерах.

Ключевые слова: ртуть, термоформы ртути, гидротермальный рудогенез, геохимические барьеры

DOI: 10.31857/S0016752520060059

ВВЕДЕНИЕ

Ртуть относится к наиболее подвижным “сквозным” химическим элементам и фиксируется в продуктах всех этапов процесса рудообразования (Федорчук, Минцер, 1990). В подавляющем большинстве геологических систем ртуть находится в рассеянном состоянии и концентрируется только в гидротермах, вплоть до образования гидротермальных месторождений (Купенко, 1980). Ртуть является надежным и чутким индикатором глубинных разломов, сульфидных и полиметаллических рудных месторождений, так как она формирует над месторождениями контрастные литохимические ореолы рассеяния (Фурсов, 2000). Исследование геохимического поведения термоформ ртути в осадочных породах гидротермально-активных районов является одним из новых и актуальных направлений современной геохимии. Расширение знаний о термоформах ртути необходимо для повышения эффективности ртуть-метрических методов поиска месторождений.

Гидротермальные процессы являются мощным фактором эндогенного привноса ртути. Поэтому в последнее время значительно вырос интерес к распределению в рудообразующих гидротермальных системах концентраций не только валовой ртути, но и ее термоформ. Интерес связан с получением новых данных о содержании ртути в породах, а также с познанием протекающих в них процессов,

в частности, особенностей формирования геохимических барьеров в недрах гидротермальных систем (Нуждаев и др., 2009). В ходе данного исследования, наряду с определением содержания валовой ртути в осадках, нами также проведено определение содержания ее термоформ. В последнее время информацию о термоформах ртути стали чаще применять для выявления геохимических обстановок при решении геологических и экологических задач (Шикина и др., 1993; Таций, 2010; Богданов, 2017). В данном исследовании вместе с ртутью было проведено изучение широкого ряда рудных и петрогенных элементов для понимания геолого-геохимических процессов в районе исследования (табл. 1; Курносов и др., 2018).

ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для изучения поведения ртути и ее термоформ в гидротермальных процессах первоочередной интерес представляют зоны спрединга в пределах рифтов срединно-океанических хребтов, где широко проявлена ртутная дегазация Земли (Озерова и др., 2007). Однако данных о содержании ртути в осадочных породах из гидротермальных районов рифтовых зон океана в литературе очень мало, а сведения о термоформах ртути практически отсутствуют. Тем не менее, эти данные важны для понимания процессов гидротермального ру-

Таблица 1. Химический состав осадков из керна скважины 858В активного гидротермального поля “Dead Dog” (Срединная Долина, хр. Хуан де Фука)

| № образца | Глубина, м | SiO ₂ | TiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | FeO | MnO | MgO | CaO | Na ₂ O | K ₂ O | P ₂ O ₅ | CO ₂ | S | Cl | F |
|-----------|------------|------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|-------|------|------|-------------------|------------------|-------------------------------|-----------------|------|-------|-------|
| мас. % | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Z-2949 | 0.57 | 51.2 | 0.37 | 7.0 | 5.8 | 0.4 | 0.16 | 14.1 | 0.9 | 4.6 | 0.99 | 0.06 | 0.05 | 0.45 | 1.93 | 0.03 |
| Z-2182 | 6.14 | 54.6 | 0.87 | 14.4 | 4.6 | 2.0 | 0.11 | 6.4 | 3.8 | 2.8 | 2.53 | 0.27 | 2.39 | 0.56 | 1.28 | 0.06 |
| ZT-46 | 9.20 | 46.2 | 0.65 | 13.4 | 2.4 | 2.3 | 0.10 | 8.1 | 7.6 | 2.6 | 1.91 | 0.18 | 10.75 | 0.31 | 0.35 | 0.04 |
| Z-2950 | 11.05 | 13.7 | 0.02 | 1.7 | 42.4 | 0.4 | 0.06 | 7.4 | 0.2 | 1.7 | 0.17 | 0.03 | 0.05 | 35.5 | 0.03 | 0.25 |
| Z-2183 | 12.32 | 21.5 | 0.30 | 8.3 | 19.9 | 0.8 | 0.11 | 13.6 | 13.5 | 1.0 | 0.13 | 0.28 | 0.10 | 10.1 | 0.24 | 0.10 |
| Z-2951 | 13.01 | 63.1 | 0.71 | 14.2 | 5.0 | 1.5 | 0.06 | 4.7 | 0.7 | 2.7 | 1.15 | 0.12 | 0.05 | 1.1 | 0.09 | 0.02 |
| Z-2952 | 13.67 | 66.5 | 0.57 | 12.0 | 4.9 | 1.2 | 0.07 | 4.9 | 1.0 | 2.2 | 1.35 | 0.13 | 0.05 | 0.88 | 0.12 | 0.02 |
| Z-2184 | 15.39 | 60.3 | 0.83 | 13.9 | 2.1 | 3.9 | 0.09 | 7.5 | 1.2 | 3.1 | 1.81 | 0.18 | 0.33 | 0.48 | 1.67 | 0.04 |
| Z-3110 | 17.88 | 49.5 | 0.52 | 12.7 | 2.6 | 5.4 | 0.16 | 17.9 | 1.8 | 0.6 | 0.13 | 0.26 | 0.58 | 0.46 | 0.66 | 0.05 |
| Z-2185 | 27.11 | 43.4 | 0.38 | 10.6 | 2.8 | 2.4 | 0.21 | 27.7 | 1.3 | 1.4 | 0.08 | 0.00 | 0.10 | 0.16 | 1.30 | 0.01 |
| Z-2186 | 28.67 | 41.2 | 0.63 | 13.5 | 3.3 | 1.6 | 0.22 | 31.2 | 1.3 | 1.1 | 0.08 | 0.03 | 0.10 | 0.30 | 1.15 | 0.01 |
| Z-2953 | 31.55 | 38.0 | 0.39 | 13.0 | 9.1 | 9.5 | 0.25 | 17.7 | 2.0 | 0.4 | 0.07 | 0.22 | 0.05 | 1.31 | 0.01 | 0.02 |
| Z-2187 | 32.83 | 73.8 | 0.37 | 6.9 | 2.9 | 4.7 | 0.09 | 5.5 | 0.5 | 1.2 | 0.04 | 0.06 | 0.10 | 0.13 | 1.17 | 0.05 |
| Z-2954 | 37.80 | 35.8 | 0.31 | 9.9 | 13.2 | 5.2 | 0.16 | 16.3 | 5.3 | 1.4 | 0.14 | 0.13 | 0.05 | 7.32 | 0.52 | 0.03 |
| Z-2955 | 38.37 | 74.1 | 0.35 | 7.2 | 2.2 | 2.4 | 0.07 | 10.0 | 0.2 | 0.3 | 0.06 | 0.03 | 0.05 | 0.01 | 0.11 | 0.02 |
| № образца | Глубина, м | Hg | Cu | Zn | Pb | Se | As | Mo | Br | I | Zr | Ba | U | Te | Ag | Au |
| мкг/г | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Z-2949 | 0.57 | 3.23 | 1644 | 709 | 662 | 5.7 | 23.8 | 3.1 | 151 | 105.5 | 75 | 1961 | 4.1 | 0.76 | 2.41 | 0.036 |
| Z-2182 | 6.14 | 0.44 | 143 | 136 | 24 | 1.5 | 3.0 | 2.0 | 39 | 15.0 | 133 | 868 | 2.3 | 0.01 | 0.19 | <ПО |
| ZT-46 | 9.20 | 0.14 | 37 | 88 | 15 | 1.0 | 1.5 | 2.2 | 21 | 2.5 | 94 | 506 | 1.0 | — | — | — |
| Z-2950 | 11.05 | 10.30 | 1348 | 4419 | 486 | 58.7 | 237.9 | 75.0 | 2 | 2.5 | 22 | 196 | 8.4 | 1.76 | 14.51 | 0.050 |
| Z-2183 | 12.32 | 1.03 | 930 | 530 | 305 | 37.5 | 26.0 | 7.0 | 20 | 43.0 | 37 | 47 | 10.5 | 0.63 | 7.67 | <ПО |
| Z-2951 | 13.01 | 0.28 | 59 | 125 | 20 | 3.7 | 21.6 | 3.1 | 8 | 2.5 | 111 | 813 | 3.4 | 0.01 | 0.51 | <ПО |
| Z-2952 | 13.67 | 0.25 | 99 | 128 | 21 | 1.0 | 25.9 | 4.0 | 9 | 2.5 | 96 | 252 | 1.0 | — | — | — |
| Z-2184 | 15.39 | 0.46 | 50 | 284 | 12 | 2.0 | 11.0 | 2.0 | 34 | 2.5 | 99 | 319 | 4.7 | 0.01 | 0.18 | <ПО |
| Z-3110 | 17.88 | 0.35 | 133 | 657 | 132 | 1.0 | 3.3 | 1.5 | 39 | 2.5 | 79 | 87 | 38.0 | — | — | — |
| Z-2185 | 27.11 | 0.05 | 1 | 66 | 5 | 0.5 | 5.0 | 8.0 | 30 | 2.5 | 96 | 44 | 10.0 | — | — | — |
| Z-2186 | 28.67 | 0.58 | 8 | 64 | 4 | 1.5 | 4.1 | 30.0 | 37 | 8.0 | 152 | 44 | 6.3 | 0.30 | 0.29 | <ПО |
| Z-2953 | 31.55 | 0.24 | 2142 | 4904 | 36 | 9.4 | 1.5 | 19.6 | 2 | 2.5 | 79 | 229 | 5.3 | 0.01 | 1.67 | <ПО |
| Z-2187 | 32.83 | 0.24 | 28 | 65 | 1 | 0.1 | 0.4 | 3.0 | 14 | 15.0 | 63 | 33 | 1.9 | 0.01 | 0.06 | <ПО |
| Z-2954 | 37.80 | 0.51 | 2748 | 5043 | 164 | 31.1 | 19.5 | 15.2 | 18 | 2.5 | 60 | 891 | 3.1 | 0.41 | 5.18 | <ПО |
| Z-2955 | 38.37 | 0.06 | 11 | 51 | 5 | 0.5 | 1.5 | 3.1 | 6 | 2.5 | 79 | 52 | 1.0 | — | — | — |

Примечания. Прочерк – компонент не определялся, <ПО – содержание компонента ниже предела обнаружения.

догенеза, особенно при образовании сульфидных руд в зонах, расположенных в пределах срединно-океанических хребтов (Koski et al., 1985; Davis, Villinger, 1992; Богданов и др., 2006 и др.).

К таким районам с современным гидротермальным рудогенезом в пределах зоны активного спрединга относится Срединная Долина хребта Хуан де Фука (рис. 1). Срединная Долина представляет собой тектономагматическую структуру среднескоростного спрединга (58 мм/год) (Davis, Villinger, 1992). В ее пределах находится гидротермальное поле “Dead Dog” с высоким тепловым потоком (4–20 W/m²) и горячими источниками с температурой 234–276°C. В этом районе в 139-м рейсе судна “JOIDES Resolution” по международной Программе океанского бурения (ODP) пробурено несколько скважин, в том числе и скважина 858В. Данная скважина расположена непосредственно в зоне восходящего потока гидротер-

мального флюида на вершине сульфидного холма, рядом с устьем высокотемпературного источника (T = 276°C). Скважина вскрыла толщи верхне-плейстоценовых осадков мощностью около 40 м, накопившиеся в единой зоне седиментации (Davis, Villinger, 1992).

Осадки скважины 858В разделены на несколько толщ (Davis et al., 1992). Толща I – неизменные глины, алевролиты, песчанистые алевролиты, алевролитовые пески и кварц-плагиоклазовые пески. Они содержат слюду, амфиболы, циркон, в небольших количествах локально присутствуют пирит, кальцит, глауконит, непрозрачные рудные минералы, биогенные компоненты – фораминиферы, диатомеи, радиолярии, наннофоссилии. Осадки представляют собой турбидиты с прослоями тонкослоистых гемипелагических глин.

Толщи IIВ и IID выделены по степени литификации, гидротермального изменения осадков

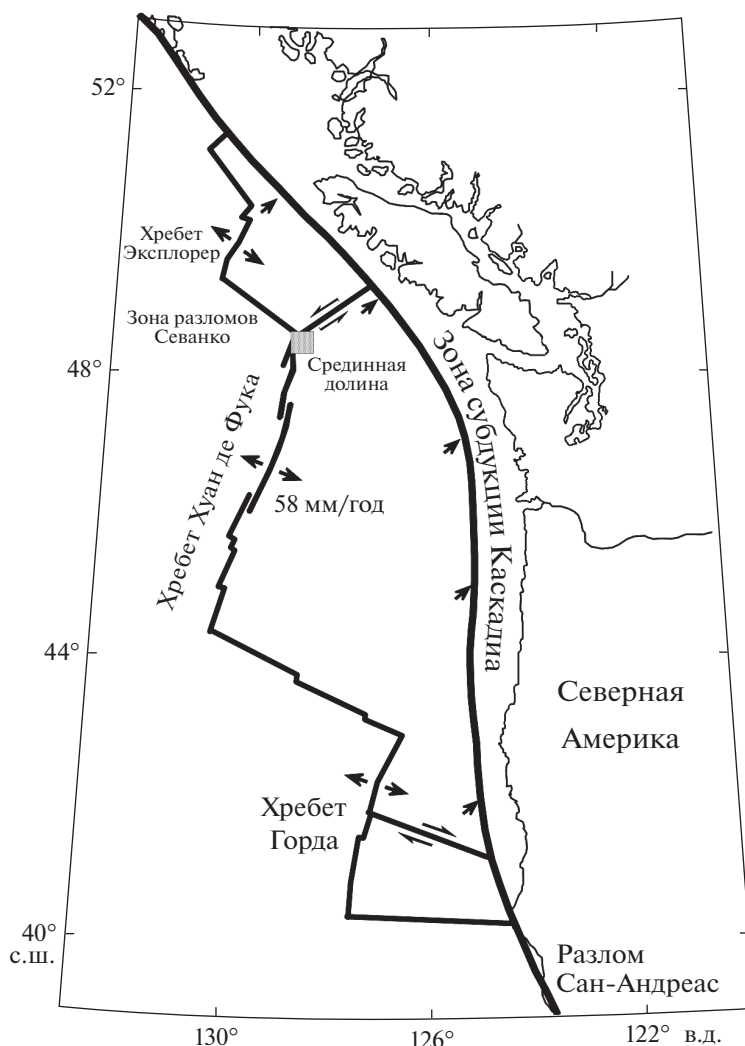


Рис. 1. Структурно-тектоническая схема положения Срединной Долины хребта Хуан де Фука в северо-восточной части Тихого океана (Davis, Villinger, 1992).

и наличием брекчирования. Толща IIВ – брекчированные гемипелагические осадки и турбидиты, обогащенные ангидритом и карбонатами, с локальными концентрациями сульфидов. Толща IIД – литифицированные кремнистые и гидротермально измененные осадки, состоящие из кварца, полевых шпатов, слюды, цеолита, хлорита и сульфидных минералов. Толща III – металлоносные окисленные осадки с Cu–Fe-сульфидами. Толща IV – осадки со скоплениями полумассивных сульфидов (Stakes, Franklin, 1994).

МАТЕРИАЛЫ

Из кернов скважин, пробуренных в Срединной Долине, отобрано более чем 250 проб осадочных и магматических пород, в которых определено содержание валовой ртути. Для выборки из 240 проб осадочных пород произведен расчет фонового содержания ртути (0.140 мкг/г), за которое принято значение среднего геометрического в выборке ве-

личин концентраций (0.014–0.460 мкг/г) с логнормальным распределением (Лукашев, 2007). В данную выборку вошло около 90% проб, 10% проб имели аномальные концентрации ртути (до 10.3 мкг/г).

Для выборки из 46 проб произведен расчет коэффициентов корреляции для концентраций ртути и других элементов. Непосредственно из керна скважины 858В проанализировано 14 образцов осадков на содержание валовой ртути, ее термоформ и других элементов, также рассчитаны коэффициенты корреляции между ними. Для выборки $n = 14$ величина коэффициента корреляции ($r = 0.497$) является значимой при уровне значимости $P = 0.05$ (Ивантер, Коросов, 1992). Во всех пробах было определено содержание около 50 элементов методами РФА и ICP-MS.

МЕТОДЫ

Основной вклад в изучение геохимии ртути и ее термоформ в осадках и породах гидротермаль-

ных систем внесли Ю.П. Трухин, И.И. Степанов, Р.А. Шувалов, Н.А. Озерова, С.Н. Рычагов, А.А. Нуждаев и другие исследователи (Трухин и др., 1986; Озерова, 1986; Tauson et al., 2005; Озерова, Андреев, 2009; Рычагов и др., 2009, 2014; Rychagov et al., 2009, 2014). Впервые идентификация термоформ ртути проведена В.П. Федорчуком (1961), которая применяется в исследованиях с середины 1980-х годов (Федорчук, 1961, 1983; Фурсов, Степанов, 1967; Фурсов, 1977; Степанов и др., 1982; Карасик и др., 1986; Жеребцов, 1991; Windmüller et al., 1996; Biester, Scholz, 1997; Волох, Янин, 2003). Наиболее подробное изучение термоформ ртути проведено В.Л. Таусоном и коллегами в минералах Акташского месторождения ртути (Таусон, 2000; Таусон и др., 1994).

Анализ валовой ртути и ее термоформ проведен нами в Геологическом институте РАН методом ААС с термической атомизацией на ртутном анализаторе РА-915+ с пиролизической приставкой РП-91С в режиме прямых измерений концентраций ртути без предварительной пробоподготовки и концентрирования. Для контроля применен стандартный образец ГСО 2500-83 (СДПС-3) с концентрацией ртути 290 нг/г. Термоформы ртути определены на установке, включающей ртутный анализатор РА-915+, терморегулятор ТРМ-251, регистратор АС-4 (фирма ОВЕН) и термодатчик ТПХА (К) – К11.Н.0.5х1 (фирма НПК РЭЛСИБ). Выделение термоформ ртути проведено при постепенном равномерном нагреве образцов до 600°C в течение 5 минут при скорости нагрева 2 град/с. В процессе нагрева образцов на термограмме отмечаются пики индивидуальных термоформ ртути в пределах соответствующих им диапазонов температуры.

Термоформы Hg не привязаны напрямую к конкретным минералам, но имеют индивидуальные интервалы температур выхода, что подтверждено данными для синтетических соединений ртути. Термоформы Hg условно обозначаются как свободная (СВ), хлоридная (ХЛ), физически сорбированная (ФС), химически сорбированная (ХС), сульфидная (СФ) и изоморфная (ИЗ). По результатам анализа ртутных минералов методом термической ААС для форм ртути установлены интервалы температур выхода: СВ – (150–160°C), ХЛ – (170–200°C), ФС – (190–290°C), ХС – (250–320°C), СФ – (320–400°C), ИЗ – (400–1000°C) (Таусон и др., 1994; Mashyanov et al., 2004; Машьянов, 2015).

Диагностика пиков максимальных концентраций индивидуальных термоформ ртути проведена посредством сопоставления их с таковыми для эталонных образцов. При этом реперной была ФС форма ртути, которая обычно достаточно надежно диагностируется (Таусон и др., 1994). Кривые выхода индивидуальных термоформ ртути фиксировались на термограммах в виде пиков абсорбционности, формы которых приближаются к

гауссовой кривой, в координатах “абсорбционность–Т°C” в интервале 30–600°C.

Площади пиков пропорциональны массам выделившихся термоформ, а относительное содержание и концентрации индивидуальных термоформ ртути соответствуют их долям в общей площади аналитического сигнала на термоспектрах и в валовой концентрации ртути в образце. Подробнее метод определения термоформ ртути описан нами в ранней публикации (Luchsheva et al., 2018).

РЕЗУЛЬТАТЫ

В разрезе скв. 858В по вертикальным профилям распределения ртути и рудных элементов нами выделены три слоя пород, аномально обогащенных элементами сульфидной минерализации (Fe, S, Cu, Zn, Co, Pb, As, Se, Mo, Sb, Ag, Hg, Te, Au), а также U и др. (табл. 1, рис. 2). Как известно, повышенное содержание соединений халькофильных элементов с серой (также с Se, Te, As и Sb) является наиболее характерным признаком благоприятных условий для формирования среднетемпературных гидротермальных месторождений (Бетехтин, 2007).

Содержание валовой ртути в 38-ми метровом разрезе осадочной толщи изменялось в очень широких пределах (от 0.05 до 10.3 мкг/г). В 1-м сульфидном слое (гор. 11.05–12.32 м) концентрации ртути (1.03–10.3 мкг/г) наиболее высокие. В двух нижних сульфидных слоях ее концентрации значительно ниже: 0.24 мкг/г – во 2-м слое (гор. 31.55 м) и 0.51 мкг/г – в 3-м слое (гор. 37.80 м; табл. 2). В данном районе максимальные концентрации ртути превышают в 20–230 раз ее кларк в земной коре (0.045 мкг/г; Сауков и др. 1972), а фоновое ее содержание (0.14 мкг/г) в 3 раза выше кларка. Вертикальное распределение ртути в разрезе осадочной толщи крайне неравномерное, особенно в верхней его части, где самые контрастные аномалии ртути (до 3.13–10.3 мкг/г) проявлены до гор. 12.32 м.

1-й сульфидный слой имеет наиболее богатую сульфидную минерализацию, которая проявлена в основном на двух горизонтах (11.05 и 12.32 м). Для этого слоя характерны самые высокие концентрации главных компонентов сульфидных руд: железа (до 42.8%) и серы (до 35.5%), а также высокие концентрации ряда других рудных элементов (Zn, Cu, Pb, As, Se, Mo, Sb, Hg, Ag, Te, Au, U и др.; табл. 1). В этом слое преобладающими формами ртути являются ИЗ (34–64%), СФ (20–30%) и ХС (10–15%), доли остальных термоформ значительно меньше (табл. 2).

2-й сульфидный слой (гор. 31.55 м) так же, как и 1-й слой, характеризуется аномально высокими концентрациями Cu и Zn. При этом концентрации других элементов сульфидной минерализации (As, Se, Mo, Sb, Pb, Ag, Hg, Te) здесь значительно ниже, чем в 1-м слое, а содержание ряда

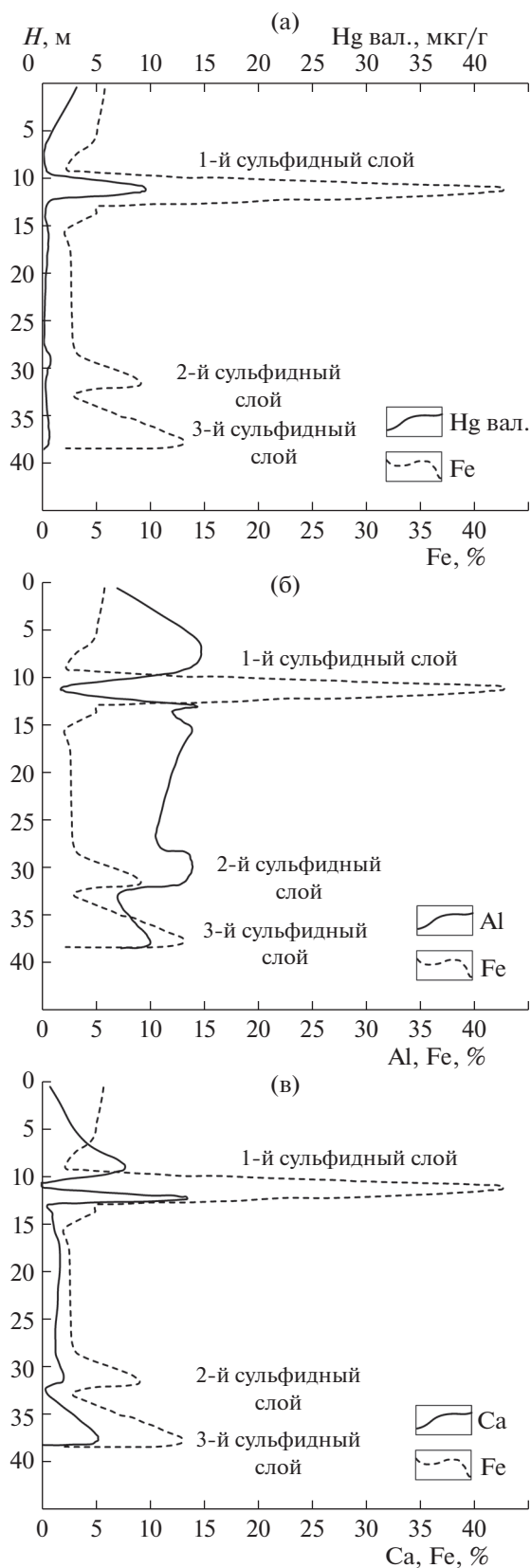


Рис. 2. Распределение в осадочной толще скв. 858В концентраций: (а) Hg вал. (мкг/кг) и Fe (мас. %); (б) Al и Fe (мас. %); (в) Ca и Fe (мас. %).

других рудных элементов (Fe^{2+} , V, Cr, Co, Ni), наоборот, повышено (табл. 1). В осадках 2-го слоя концентрации валовой ртути (0.24 мкг/г) значительно ниже, чем в 1-м слое, спектры термоформ в этих слоях также сильно отличаются. В спектре термоформ 2-го слоя полностью исчезла ИЗ форма ртути, а содержание ХС (44%) и СФ (26%) форм ртути значительно увеличилось (табл. 2).

3-й сульфидный слой (гор. 37.8 м) так же, как и первые два сульфидных слоя, характеризуется аномально высокими концентрациями Cu и Zn. В этом слое концентрации рудных элементов (Fe, S, As, Se, Mo, Sb, Pb, Ag, Hg, Te) заметно выше, чем во 2-м слое, но значительно ниже, чем в 1-м слое (табл. 1). В осадках 3-го слоя концентрации валовой ртути (0.51 мкг/г) значительно ниже, чем в 1-м слое, в то же время они в 2 раза выше, чем во 2-м слое. В 3-м слое спектр термоформ практически аналогичен таковому в 1-м слое. В нем также преобладают ИЗ (52%), ХС (28%) и СФ (13%) формы ртути при очень малых долях остальных форм (табл. 2).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рассмотрение полученных результатов проведено с позиций формирования в изученной осадочной толще комплекса геохимических барьеров, определяющим образом повлиявших на распределение концентраций рудных элементов и ртути, особенно ее термоформ. Среди рассмотренных нами геохимических барьеров можно выделить те барьеры, с которыми непосредственно связано формирование рудных залежей (термодинамический, сорбционный карбонатный и сероводородный). Выделены также барьеры, тем или иным образом влияющие на процессы последующего развития рудовмещающей среды (испарительный, щелочной гидролитический, кислый).

Теория геохимических барьеров обоснована в фундаментальных работах (Перельман, 1961; Касимов, Воробьев, 2002; Алексеенко, Алексеенко, 2003), где показано, что наличием барьеров обусловлено концентрирование химических элементов и формирование характерной зональности в их распределении в гидротермальных рудно-метасоматических системах. Зональность обусловлена метасоматозом, когда породы изменяют свой состав, формируя закономерную последовательность метасоматических зон. Эти процессы широко развиты в природных объектах, а термодинамические основы зональности гидротермальных систем, возникающей при фильтрации и диффузии растворенных веществ, хорошо разработаны (Голубев, 1981; Коржинский, 1982 и др.).

Согласно теориям С.С. Смирнова и В.И. Смирнова (Смирнов, 1955; Смирнов, 1976), в пределах осадочных толщ, вмещающих сульфидные залежи, выделяются следующие зоны (сверху вниз): окисления, вторичного сульфидного обогащения,

Таблица 2. Содержание валовой ртути и ее термоформ и геохимическая зональность в осадочной толще, вскрытой скв. 858В, на активном гидротермальном поле “Dead Dog” (Срединная долина хр. Хуан де Фука)

| № образца | Глубина, м | Hg _{вал.} , мкг/г | *Термоформы ртути, % | | | | | | Толща | Зона рудной залежи | Геохимический барьер |
|-----------|------------|----------------------------|----------------------|----|----|----|----|----|-------|--------------------------------------|----------------------------------|
| | | | СВ | ХЛ | ФС | ХС | СФ | ИЗ | | | |
| Z-2949 | 0.57 | 3.13 | 0 | 0 | 2 | 93 | 5 | 0 | III | Зона окисления 1-го сульфидного слоя | Испарительный |
| Z-2182 | 6.14 | 0.442 | 1 | 5 | 14 | 65 | 0 | 15 | I | | Сорбционный карбонатный |
| ZT-46A | 9.2 | 0.140 | 1 | 0 | 16 | 48 | 0 | 35 | IV | Зона вторичного обогащения 1-го слоя | Восстановительный сероводородный |
| Z-2950 | 11.05 | 10.30 | 1 | 1 | 4 | 10 | 20 | 64 | | | |
| Z-2183 | 12.32 | 1.03 | 1 | 5 | 15 | 15 | 30 | 34 | I | Зона первичных руд 1-го слоя | Восстановительный глеевый |
| Z-2951 | 13.01 | 0.284 | 1 | 22 | 28 | 23 | 20 | 6 | | Подрудная зона 1-го слоя | |
| Z-2952 | 13.67 | 0.253 | 1 | 17 | 40 | 25 | 16 | 1 | | | |
| Z-2184 | 15.39 | 0.458 | 0 | 6 | 34 | 60 | 0 | 0 | | | |
| Z-3110 | 17.88 | 0.354 | 0 | 4 | 20 | 62 | 8 | 6 | | | |
| Z-2185 | 27.11 | 0.051 | 0 | 0 | 6 | 14 | 80 | 0 | IIВ | Брекчированная зона | Щелочной гидролитический |
| Z-2186 | 28.67 | 0.584 | 5 | 0 | 13 | 22 | 60 | 0 | | 2-й сульфидный слой | Восстановительный сероводородный |
| Z-2953 | 31.55 | 0.238 | 1 | 6 | 23 | 44 | 26 | 0 | | | |
| Z-2187 | 32.83 | 0.244 | 0 | 5 | 65 | 26 | 4 | 0 | IIIД | Подрудная зона 2-го слоя | Кислый |
| Z-2954 | 37.8 | 0.509 | 0 | 2 | 5 | 28 | 13 | 52 | | 3-й сульфидный слой | Восстановительный сероводородный |

* Термоформы ртути: СВ – свободная (150–160°C), ХЛ – хлоридная (170–200°C), ФС – физически сорбированная (190–290°C), ХС – химически сорбированная (250–320°C), СФ – сульфидная (320–400°C), ИЗ – изоморфная (400–1000°C).

первичных сульфидных руд и подрудная. С перечисленными зонами сопряжен комплекс геохимических барьеров (термодинамический, сорбционный карбонатный и сероводородный), благодаря которым происходит процесс сульфидообразования. Эти барьеры образуются на пути рудоносного флюида, обогащенного летучими компонентами (CO₂, SO₂, H₂S, Cl, F, H₂), а также Са, Mg и другими элементами.

Геохимические барьеры образуются в среде водной миграции химических элементов, где на сравнительно небольших участках происходит значительное уменьшение их миграционной активности и концентрирование. В результате резких переходов из одной геохимической обстановки в другую из рудоносных гидротермальных растворов происходит отложение рудных элементов и формирование залежей (Барсуков и др., 1977; Коржинский, 1982; Лаверов и др., 1995 и др.).

Роли и значимость геохимических барьеров в рудообразовании различны. На термодинамическом барьере в приповерхностных условиях осадочной толщи происходит интенсивное осаждение элементов в результате резкого падения давления и вскипания углекислоты с выделением CO₂, что приводит к изменению кислотно-щелочного режима рудообразующих растворов. На сорбционном карбонатном барьере образуются карбонаты кальция и магния, которые сорбируют

и осаждают элементы в катионной и анионной формах. На восстановительном сероводородном (сульфидном) барьере в окислительных условиях из гидротермального флюида выделяется сероводород и образуются малорастворимые сульфиды элементов: халькофильных (Fe, Cu, Zn, Pb, Cd, Ni, Hg и др.) и анионогенных (Mo, As, Sb и др.; Алексеенко, Алексеенко, 2003).

Процессам формирования сульфидных залежей обычно предшествуют процессы окологрудного метасоматоза, включающие интенсивное предрудное выщелачивание вмещающих пород. При этом агрессивные свойства грунтовых растворов в значительной мере связаны с наличием в них кислотообразующих летучих компонентов (SO₂, CO₂, Cl, F, H₂) и других активных компонентов, поступающих из магматогенного рудообразующего газо-гидротермального флюида. В результате их агрессивного воздействия некоторые петрогенные элементы растворяются и выносятся грунтовыми растворами за пределы рудной зоны. Рассмотрим геохимические барьеры и гидротермально-метасоматическую зональность на примере выделенных сульфидных слоев в изученной осадочной толще.

1-й сульфидный слой

В этом слое вследствие процесса окологрудного метасоматоза наблюдаются значительное пониже-

ние концентраций алюминия и кремния, а также других элементов (Ti, Fe²⁺, Na, K, Cl, Rb, Y, Nb; табл. 1). В данном слое можно выделить все структурные зоны, типичные для осадочных толщ, вмещающих сульфидные залежи (Смирнов, 1955): зона окисления (гор. 0.57–9.2 м), зона вторичного рудного обогащения (гор. 11.05 м), зона первичных сульфидных руд (гор. 12.32 м) и подрудная зона (гор. 13.01 м).

Зона окисления. Эта зона выделяется непосредственно над залежью сульфидов и в интервале 6.14–9.20 м к ней приурочена карбонатная толща мощностью более 3 м. Эта толща образовалась, по-видимому, на сорбционном карбонатном барьере, в зоне контакта приповерхностных кислородсодержащих грунтовых вод с постгидротермальными растворами, перенасыщенными кальцием и гидрокарбонат-ионами. В верхней части карбонатной толщи в результате падения давления во флюиде и дегазации CO₂ выпадает в осадок карбонат кальция, соосаждающий многие катионо- и анионогенные элементы (Mn, Zn, Cu, Pb и др.) в связи с малой растворимостью их карбонатов (Шварцев, 1996).

В зоне окисления на сорбционном карбонатном барьере соединения кальция осаждаются в виде ванадатов, хроматов, фторидов, арсенатов, молибдатов, селенидов и др. Поэтому здесь значительно повышены концентрации рудных и рассеянных элементов (Fe²⁺, Cr, V, Pb, Zn, Cu, Rb, Y, Zr, Nb, P, Ba, Sr; табл. 1). Содержание валовой ртути на карбонатном барьере относительно невысокое (0.14–0.44 мкг/г), а доминирующими формами ртути являются ИЗ (15–30%) и ХС (49–63%) формы ртути (табл. 2). Изоморфная форма имеет наиболее сильную значимую корреляционную связь ($r = 0.50$) с кальцием, что может быть обусловлено активной абсорбцией и быстрым осаждением ртути в составе золя карбоната кальция (Таусон и др., 1994; Озерова, 1986). Усиленное формирование ХС формы ртути могло произойти за счет образования кристаллов галогенидов (Cl, Br и J) щелочных металлов (Na, K и Rb), а также кристаллов сульфатов Ba, Sr и Pb. С этими элементами ХС форма имеет сильные ($r = 0.7$ для Cl и Br), средние ($r = 0.5–0.6$ для J, Na и Ba) и умеренные ($r = 0.3$ для K и Rb) корреляционные связи (Ивантер, Коросов, 1992).

Возле поверхности дна в самой верхней части зоны окисления (гор. 0.57 м) в условиях высоких температур наблюдаются аномально высокие и повышенные концентрации широкого ряда элементов (Fe³⁺, Mn, Mg, Na, Cl, Br, J, Cu, Zn, Pb, As, Se, Ba, Sr, Ag, Hg, Te, Au, U; табл. 1). Значительное увеличение концентраций данных элементов в осадках этой зоны могло произойти вследствие интенсивного испарения поровых вод. В осадках этого горизонта наблюдаются аномально высокое содержание валовой ртути (3.23 мкг/г), которая находится в основном в ХС форме (93%; табл. 2).

Здесь сформирован, очевидно, испарительный барьер, на котором происходит осаждение и кристаллизация солей из просачивающихся снизу грунтовых растворов из-за уменьшения их растворимости (Алексеев, Алексеев, 2003). Можно предположить, что под воздействием испарительного барьера здесь произошло формирование верхней части так называемой “железной шляпы” — характерного образования для зон окисления сульфидных месторождений. Формирование “железной шляпы” может осуществляться за счет постоянного подтока из сульфидной залежи растворимых форм закисного железа и их окисления на сорбционном карбонатном барьере. Основное отложение окислов железа происходит, очевидно, на испарительном барьере в верхней части карбонатной толщи, где, наряду с другими элементами, зафиксировано также повышенное содержание золота и серебра, что характерно для “железных шляп” (Смирнов, 1955).

Зоны вторичного сульфидного обогащения и первичных неокисленных руд. Этим зонам соответствуют горизонты 11.05 и 12.32 м. Они характеризуются аномально высокими содержаниями рудных элементов и ртути, хотя заметно различаются по уровням их концентраций (табл. 1). Характерной особенностью зоны вторичного обогащения 1-го сульфидного слоя является значительное накопление Ag (14.5 мкг/г), Te (1.8 мкг/г) и Au (0.05 мкг/г). В этой зоне наблюдается самое высокое содержание валовой ртути (10.3 мкг/г), которое значительно выше, чем в зоне первичных сульфидных руд (1.03 мкг/г). В этих зонах ртуть находится в основном в ИЗ (34–64%), СФ (20–30%) и ХС (10–15%) формах (табл. 2).

Подрудная зона. Эта зона расположена непосредственно под 1-м сульфидным слоем в 5-ти метровом слое осадков (гор. 13.01–17.88 м), которые в значительной мере обогащены Si, Fe²⁺, Na, K, P, Cl, Br, V, Pb, Zn, Rb, Ba, Sr, Th и U. В этой зоне методом корреляционного анализа нами выделены две ассоциации химических элементов, связанных между собой сильными ($r = 0.50–0.69$) и умеренными ($r = 0.30–0.49$) корреляционными связями (Ивантер, Коросов, 1992). Первая ассоциация элементов (Na, K, Cl, Br, Ba, Sr, Rb, Cs, Be, Li, Pb и др.) связана, по нашему мнению, с минералами, сформированными из захороненных морских вод. При этом Na имеет сильную корреляционную связь ($r = 0.51$; 23–62%) с ХС формой ртути, что может свидетельствовать об активных процессах кристаллизации и минералообразования в этой зоне.

Вторая ассоциация элементов (Si, Ti, Al, Zr, Nb, Cr, Ni, Y, Sc, Th) связана, по-видимому, с процессом интенсивного вторичного окремнения пород в результате закисления грунтовых вод. Интенсивное окремнение пород в этой зоне можно объяснить наличием кислого геохимического барьера и накоплением кислых вод, образующихся в результате химических и биохимических ре-

акций в зоне контакта грунтовых растворов с нефтяными углеводородами (Кольчугин и др., 2013). Кремний имеет сильные корреляционные связи ($r = 0.69$; 20–40%) с ФС формой ртути и ($r = 0.55$; 4–22%) с ХЛ формой (табл. 2). Это может свидетельствовать об активной адсорбции ртути (в виде растворимого, но очень мало диссоциированного хлорида) на коагулирующих коллоидах аморфного кремнезема. Хлорид ртути достаточно устойчив даже в сильноокислой среде, его источником могут быть захороненные морские воды и постгидротермальные рудообразующие растворы (Голева, 1977; Трухин и др., 1986).

2-й сульфидный слой

Этот сульфидный слой находится в брекчированной части изученной осадочной толщи (толща ПВ, гор. 27.11–31.55 м). Данная зона могла сформироваться в результате гидровзрывов, обусловленных повышенной сейсмичностью и частичным разрушением рудной залежи. При повышении пластового давления проницаемость пород повышается, что способствует интенсивной циркуляции постгидротермальных растворов и морской воды, содержащей сульфаты, нитраты и другие соединения. В слое с сульфидной минерализацией содержатся также преобразованные постморральные остатки биомассы первичных анаэробов (Jørgensen et al., 1990; Тудупов и др., 2011), участвовавших в процессе сульфидогенеза.

Воздействие нагретой, умеренно аэрированной морской воды вызывает окисление и гидратацию сульфидов с образованием оксидных форм железа. В этом сульфидном слое идут, по-видимому, активные процессы окисления сульфидов, а также бактериальной сульфатредукции с накоплением биомассы хемосинтезирующих бактерий, которая может гумифицироваться и образовывать гумусовые кислоты. Наряду с продуктами щелочного гидролиза бактериальных субстратов (Надпорожская и др., 2012), источником гумуса в осадках 2-го сульфидного слоя может быть также рассеянное органическое вещество вмещающих осадочных пород, содержащих турбидитный материал (Курносов и др., 2018).

В данном слое в результате сульфатредукции могут активно протекать процессы гидrolитического выщелачивания кремния и других элементов из пород. Это создает благоприятные условия для формирования азотно-щелочных сульфидных вод, в которых щелочность связана в основном с силикатными ионами (Крайнов, Швец, 1980). Щелочные гидротермы широко распространены в природе, но, в отличие от кислых и нейтральных гидротерм, гораздо меньше изучены. Эти кремнистые термальные воды образуются из инфильтрационных кислородсодержащих вод в условиях повышенной проницаемости пород глубоких горизонтов земной коры, аномаль-

ного теплового поля и выщелачивания вмещающих кристаллических пород. В этих водах создаются особые условия для существования сообществ экстремофильных микроорганизмов, формированию которых способствуют высокие температуры, поступление газов и биогенов (Заварзин, 1972; Крайнов, Швец, 1980; Намсараев и др., 2006).

Характерным представителем азотных термальных вод являются гидротермы из зон рифтогенеза с позднечетвертичным и современным магматизмом (Крайнов, Швец, 1992). Геохимический облик этих вод определяется процессами гидrolитического разложения силикатов с потерей кислорода на окислительные процессы, преобладанием азота в газовом составе и восстановлением сульфатов с образованием гидросульфидных ионов (Крайча, 1980). Известно, что высокие концентрации гидросульфидного иона (HS^-) в сульфидных щелочных гидротермах (pH до 9.5) с минерализацией 5–50 г/л, HCO_3^- –Cl–Na или Cl– HCO_3^- –Na составом могут содержать только воды артезианских бассейнов (Басков, Суриков, 1989; Соломин, Крайнов, 1998). Стабилизации кремния в растворе способствуют, как известно, гуминовые кислоты, которые препятствуют его полимеризации (Офицеров и др., 2011).

По нашему мнению, активные процессы окисления первичных сульфидов, их выщелачивания и перекристаллизации способствуют формированию во 2-м сульфидном слое горячих азотно-щелочных растворов, обогащенных кремнием и анионогенными рудными элементами, в частности ураном. Процессы микробиологического окисления и перекристаллизации сульфидных минералов способствуют формированию определенного типа минерализации и накоплению растворимых форм рудных элементов непосредственно в данном сульфидном слое, а в периоды сейсмотектонической активизации – их выносу за пределы слоя. Активная миграция этих растворов играет, очевидно, большую роль в формировании геохимической зональности в вышележащих слоях осадочной толщи (Богданов и др., 2006).

В результате этих процессов над 2-м сульфидным слоем сформировались два геохимических барьера: щелочной гидrolитической и восстановительный глеевый. Первый барьер (щелочной гидrolитический) сформирован непосредственно над данным слоем, в пределах брекчированной части осадочной толщи (гор. 27.11–28.67 м; толща ПВ). На данном барьере нами зафиксированы аномальные концентрации ряда катионогенных и анионогенных элементов (Si, Ti, Al, Fe^{3+} , Mn, Mg, V, As, Cr, Ni, Mo, Sr, Y, Zr, Nb, Th), а также урана (табл. 1). В зоне окисления уран переходит, как известно, в легко растворимое сульфатное соединение 6-ти валентного урана (уранила). При миграции растворов урана из зоны окисления сульфидных руд в восстановительные условия происходит постепенное восстановле-

ние растворимого уранила до малорастворимого 4-х валентного урана (ураната) и его осаждение в форме порошковой урановой черни (Белова, 1975). На щелочном гидrolитическом барьере наблюдается относительно малокоонтрастная аномалия урана (6–10 мкг/г), которая образована, очевидно, за счет осаждения 4-х валентного урана в результате уменьшения щелочности гидротермальных растворов.

На щелочном барьере происходит также заметное накопление валовой ртути (до 0.58 мкг/г), что в 4 раза превышает местный фоновый уровень. Основной формой нахождения ртути является СФ форма (60–80%; табл. 2). Для формирования данной формы ртути, как известно, очень благоприятны условия зон сульфатредукции, где интенсивно образуются гидросульфидные и сульфидные ионы (Банникова, 1990; Крайнов, Швец, 1992; Озерова и др., 2007). Непосредственно в пределах 2-го слоя также образуется заметное количество СФ ртути (17%), хотя основное ее количество (60–80%) формируется за пределами данного слоя, на щелочном гидrolитическом барьере (табл. 2).

Второй геохимический барьер (восстановительный глеевый) мощностью около 2.5 м расположен выше по разрезу осадочной толщи в интервале глубин 15.39–17.88 м. Данный барьер образовался, очевидно, в зоне контакта поднимающихся азотно-щелочных дренажных вод и сильноглеевых углекислых и сернокислых растворов. Эти растворы могут формироваться в зоне разложения органики, образования гумуса и нефтяных углеводородов, а также в присутствии захороненных морских вод подрудной зоны 1-го слоя. В этой зоне зафиксировано повышенное содержание $S_{орг}$, фосфатов и сульфатов (табл. 1). На глеевом барьере сформирована высококонтрастная аномалия урана (38 мкг/г) за счет его интенсивного осаждения в зоне контакта с кислой средой в виде нерастворимого ураната (Белова, 1975).

В зоне глеевого барьера наблюдается повышенное содержание ОВ (0.1%), образованного, очевидно, вследствие интенсивного развития и разложения гетеротрофной микрофлоры, а также заметное обогащение осадков карбонатом кальция (табл. 1). Осаждение карбоната кальция может происходить в результате закисления нейтральных азотно-щелочных растворов углекислым газом, выделяемым гетеротрофной микрофлорой. В пределах кислой зоны восстановительного глеевого барьера (гор. 13.01–17.88 м) наблюдается резкое увеличение содержания кремния в осадках (табл. 1). Это может быть обусловлено поликонденсацией и осаждением кремния вместе с гуминовыми кислотами в кислой среде в виде нерастворимых твердых органоминеральных агрегатов (Официров и др., 2011). На восстановительном глеевом барьере наблюдается заметное накопление валовой ртути (до 0.46 мкг/г), что в 3 раза превышает фоновый уровень. Основными формами нахож-

дения ртути здесь являются ХС форма (60–62%) и ФС форма (20–32%; табл. 2).

3-й сульфидный слой

Этот слой весьма маломощный, уже на расстоянии 60 см от него признаки сульфидной минерализации полностью отсутствуют. Непосредственно над этим слоем (гор. 32.83 м; табл. 1) наблюдается повышенное содержание закисного железа, что может быть обусловлено выносом железа из данного слоя. Накопление железа над 3-м слоем происходит, очевидно, на кислом барьере, который может являться аналогом глеевого барьера, образованного над 2-м сульфидным слоем, в подрудной зоне 1-го сульфидного слоя. Подтверждением может служить повышенное содержание кремния в этой зоне (табл. 1).

Нами отмечено большое сходство термоспектров форм ртути в 3-м сульфидном слое с резким доминированием ИЗ формы ртути (52%; табл. 2) с таковым в 1-м слое. Это дает нам основание предполагать в данных сульфидных слоях значительное сходство геохимических обстановок и достаточно хорошую сохранность сульфидных минералов от эрозии. Заметное снижение содержания ряда летучих элементов (Hg, As, Se и др.) в сульфидной залежи 3-го слоя (по сравнению с 1-м слоем) может быть следствием процессов термометаморфизма, усиливающихся при росте температуры и глубины залегания слоя (Трухин и др., 1986).

Таким образом, изучение термоспектров ртути позволяет делать выводы о геохимических обстановках в слоях пород с сульфидной минерализацией, а также в зонах других геохимических барьеров. Так, 1-й и 3-й сульфидные слои имеют достаточно хорошую сохранность рудных залежей от эрозии. Характерной особенностью 1-го слоя является также значительное накопление золота и серебра в зоне вторичного сульфидного обогащения руд и в зоне окисления (на испарительном барьере).

2-й сульфидный слой является, по-видимому, проницаемым для дренажных морских вод, что приводит к активизации в нем микробиологических процессов, окислению и разрушению первичных сульфидов. В этом слое и прилегающей непосредственно к нему вышележащей части осадочной толщи созданы наиболее благоприятные условия для образования киновари – собственной минеральной формы ртути. Из 2-го сульфидного слоя в результате растворения первичных сульфидов происходит вынос ряда ценных рудных элементов (в частности урана) и их концентрирование на геохимических барьерах, сформированных над этим слоем.

Нижележащие сульфидные слои (2-й и 3-й) сформировались, очевидно, гораздо раньше верхнего 1-го слоя. Поэтому они претерпели, очевидно, высокотемпературные метаморфические изменения, которые привели к повышению в них содержания алюмосиликатов в результате метасо-

матического замещения минералов и выполнения пор и трещин под действием насыщенных кремнеземом гидротермальных растворов (табл. 1). Это могло явиться причиной пониженных концентраций в них ряда рудных элементов, в том числе ртути. Подобные изменения приводят, как известно, к испарению ртути, усилению ее элиминации из сульфидных минералов и последующей миграции в верхние слои осадочной толщи, что характерно для поведения ртути в гидротермальных системах (Рычагов, Степанов, 1994).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной статье изложена авторская концепция механизма формирования геохимической зональности гидротермальной рудно-метасоматической системы в осадочной толще в районе активного гидротермального поля "Dead Dog" в Срединной Долине в зоне спрединга хребта Хуан де Фука. Эта концепция основана на данных по распределению концентраций валовой ртути, ее термоформ, а также широкого спектра рудных и петрогенных элементов. Проведенные нами исследования были направлены на обоснование предположения о наличии и функционировании в верхней части осадочной толщи системы сопряженных геохимических барьеров, формирование которых обусловлено воздействием на эту толщу рудоносных растворов активной гидротермальной системы, а также морской воды и трещинно-жильных вод зон тектонических нарушений. Сделан вывод о том, что данная система геохимических барьеров выполняет концентрирующую роль в формировании сульфидных залежей, а также гидрогенных рудопроявлений урана и других элементов. Выявленное в изученной осадочной толще распределение термоформ ртути свидетельствует о высокой подвижности аномального геохимического поля ртути, которое служит ярким отражением зональности сульфидной минерализации, в формировании которой определяющую роль играют геохимические барьеры. Проведенные исследования показали, что валовая ртуть и её термоформы являются надежными и чувствительными геохимическими индикаторами процессов сульфидного и гидрогенного рудообразования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Алексеев В.А., Алексеев Л.П. (2003) *Геохимические барьеры*. М.: Логос, 144 с.
- Банникова Л.А. (1990) *Органическое вещество в гидротермальном рудообразовании*. М.: Наука, 206 с.
- Барсуков В.Л., Лаверов Н.П., Пэк А.А. (1977) *Структура потока рудообразующих растворов как один из факторов зональности гидротермальных месторождений. Геохронология и проблемы рудообразования* (Под ред. Барсукова В.Л.). М.: Наука, 132-145.
- Басков Е.А., Суриков С.Н. (1989) *Гидротермы Земли*. Л.: Недра, 245 с.
- Белова Л.Н. (1975) *Зоны окисления гидротермальных месторождений урана*. М.: Недра, 158 с.
- Бетехтин А.Г. (2007) *Курс минералогии*. М.: КДУ, 721 с.
- Богданов Н.А. (2017) Подход к нормированию ртути по содержанию ее термоформ в почвах и донных наносах. *Гигиена и санитария* 96(2), 106-113.
- Богданов Ю.А., Лисицын А.П., Сагалевиц А.М., Гурвич Е.Г. (2006) *Гидротермальный рудогенез океанского дна*. М.: Наука, 527 с.
- Волох А.А., Янин Е.П. (2003) *Использование термического атомно-абсорбционного анализа для оценки техногенных аномалий ртути в реках. Прикладная геохимия. Вып. 4: Аналитические исследования* (Под ред. Буренкова Э.К.). М.: ИМГРЭ РАН, 279-288.
- Голева Г.А. (1977) *Гидрогеохимия рудных элементов*. М.: Недра, 216 с.
- Голубев В.С. (1981) *Динамика геохимических процессов*. М.: Недра, 208 с.
- Жеребцов Ю.Д. (1991) Термоформы нахождения ртути в литохимических ореолах золото-серебряных месторождений и их поисковое значение. *Геохимия* (1), 75-87.
- Заварзин Г.А. (1972) *Литотрофные микроорганизмы*. М.: Наука, 323 с.
- Ивантер Э.В., Коросов А.В. (1992) *Основы биометрии*. Петрозаводск: ПГУ, 168 с.
- Карасик М.А., Кирикилица С.И., Герасимова Л.И. (1986) *Атмогеохимические методы поисков рудных месторождений*. М.: Недра, 247 с.
- Касимов Н.С., Воробьев А.Е. (2002) *Геохимические барьеры в зоне гипергенеза*. М.: МГУ, 395 с.
- Кольчугин А.Н., Морозов В.П., Королев Э.А., Ескин А.А. (2013) *Различные типы окремнения в нефтеносных карбонатных отложениях нижнего и среднего карбона (на примере месторождений нефти республики Татарстан). Осадочные бассейны, седиментационные и постседиментационные процессы в геологической истории: Мат. VII Всерос. литолог. совещания. Т. II*. Новосибирск: ИНГГ СО РАН, 42-44.
- Коржинский Д.С. (1982) *Теория метасоматической зональности*. М.: Наука, 104 с.
- Крайнов С.Р., Швец В.М. (1980) *Основы геохимии подземных вод*. М.: Недра, 286 с.
- Крайнов С.Р., Швец В.М. (1992) *Гидрогеохимия*. М.: Недра, 463 с.
- Крайча Я. (1980) *Газы в подземных водах*. М.: Недра, 343 с.
- Купенко В.И. (1980) Новые данные по минералогии месторождений ртути Донбасса. *ДАН СССР* 25(5), 1243-1245.
- Курносков В.Б., Лучшева Л.Н., Коновалов Ю.И. (2018) Ртуть в осадочном покрове и базальтах фундамента в районе современной гидротермальной активности в Срединной Долине хребта Хуан де Фука. *Литология и полезные ископаемые* (5), 397-416.
- Лаверов Н.П., Барсуков В.Л., Мальковский В.И., Пэк А.А. (1995) Гидродинамические условия смешения растворов при формировании секущих рудных жил в слоистых толщах. *Геология рудных месторождений* 37(4), 344-357.
- Лукашѐв О.В. (2007) *Геохимические методы поисков*. Минск: БГУ, 103 с.
- Машьянов Н.Р. (2015) Ртуть как глобальный загрязнитель: международные проекты и гранты / earth.spbu.ru/netcat_files/userfiles/scientific...Hg_projects-Mashianov.pdf
- Надорожская М.А., Федоров Е.И., Трубицына Е.А., Абакумов Е.В. (2012) Действие гумсовых препаратов,

- полученных из активных илов сточных вод, на растении и почве. *Вестник СПбГУ* 3(3), 114-125.
- Намсараев З.Б., Горленко В.М., Намсараев Б.Б., Бархутова Д.Д. (2006) *Микробные сообщества щелочных гидротерм*. Новосибирск: СО РАН, 111 с.
- Нуждаев А.А., Рычагов С.Н., Степанов И.И. (2009) Ртуть как индикатор температурных и геохимических барьеров в современных рудообразующих гидротермально-магматических системах. *Вулканизм и геодинамика: Мат. IV Всерос. симп. по вулканологии и палеовулканологии. Т. 2*. Петропавловск-Камчатский: ИВиС ДВО РАН, 781-785.
- Озерова Н.А. (1986) *Ртуть и эндогенное рудообразование*. М.: Наука, 232 с.
- Озерова Н.А., Андреев С.И. (2009) Ртуть в гидротермальных образованиях океана. *Геология морей и океанов: Мат. XVIII межд. школы мор. геол. Т. II*. М.: ГЕОС, 188-192.
- Озерова Н.А., Пиковский Ю.И., Бутузова Г.Ю., Карамата С. (2007) Ртутоносность рудных и углеводородных образований в сопряженных зонах глубинных разломов океан-континент. *Геология морей и океанов: Мат. XVII межд. школы мор. геол. Т. II*. М.: ГЕОС, 56-58.
- Офицеров Е.Н., Рябов Г.К., Убаськина Ю.А., Климовский А.Б., Фетюхина Е.Г. (2011) Кремний и гуминовые кислоты: моделирование взаимодействий в почве. *Известия Самарского научн. центра РАН. Т. 13*. 4(2), 550-557.
- Перельман А.И. (1961) *Геохимия и ландшафты*. М.: Знание, 48 с.
- Рычагов С.Н., Нуждаев А.А., Степанов И.И. (2009) Поведение ртути в зоне гипергенеза геотермальных месторождений (Южная Камчатка). *Геохимия* (5), 533-542.
- Rychagov S.N., Nuzhdaev A.A., Stepanov I.I. (2009). Behavior of mercury in the supergene zone of geothermal deposits, southern Kamchatka. *Geochem. Int.* 47(5), 504-512.
- Рычагов С.Н., Нуждаев А.А., Степанов И.И. (2014) Ртуть как индикатор современной рудообразующей газо-гидротермальной системы (Камчатка). *Геохимия* (2), 145-157.
- Rychagov S.N., Nuzhdaev A.A., Stepanov I.I. (2014). Mercury as an indicator of modern ore-forming gas-hydrothermal systems, Kamchatka. *Geochem. Int.* 52(2), 131-143.
- Рычагов С.Н., Степанов И.И. (1994) Гидротермальная система вулкана Баранского, о-в Итуруп: особенности поведения ртути в недрах. *Вулканология и сейсмология* (2), 41-52.
- Сауков А.А., Айдиньян Н.Х., Озерова Н.А. (1972) *Очерки геохимии ртути*. М.: Наука, 336с.
- Смирнов В.И. (1976) *Геология полезных ископаемых*. М.: Недра, 694 с.
- Смирнов С.С. (1955) *Зона окисления сульфидных месторождений*. М.: АН СССР, 330 с.
- Соломин Г.А., Крайнов С.Р. (1998) Щелочные составляющие природных и сточных щелочных вод, геохимические процессы нейтрализации кислыми и околонейтральными подземными водами. *Геохимия* (2), 183-201.
- Степанов И.И., Стахеев Ю.И., Мясников И.Ф., Сандомирский А.Я. (1982) Новые данные о формах нахождения ртути в горных породах и минералах. *ДАН СССР* 266(4), 1007-1011.
- Таусон В.Л. (2000) Новые методы исследования форм нахождения рудных элементов в минеральном веществе. *Геохимические процессы и полезные ископаемые: Вестник ГеоИГУ* (2), 117-128.
- Таусон В.Л., Зубков В.С., Меньшиков В.И. (1994) Формы нахождения ртути в минералах ртутной рудной формации. *Геология и геофизика* 35(1), 54-69.
- Тащій Ю.Г. (2010) *Метод термодесорбции как способ определения твердофазных форм ртути. Реальные воз-*
- можности. Ртуть в биосфере: эколого-геохимические аспекты. Мат. межд. симп.* М.: ГЕОХИ РАН, 31-37.
- Трухин Ю.П., Степанов И.И., Шувалов Р.А. (1986) *Ртуть в современном гидротермальном процессе*. М.: Наука, 199 с.
- Тудупов А.В., Бархутова Д.Д., Намсараев З.Б., Намсараев Б.Б. (2011) Бактериальный синтез сероводорода в азотных гидротермах Прибайкалья. *Вестник Бурятского государственного университета* (3), 129-134.
- Федорчук В.П. (1961) О некоторых закономерностях формирования ореола рудных индикаторов вокруг ртутных залежей. *Геохимия* (10), 911-919.
- Федорчук В.П. (1983) *Геология ртути*. М.: Недра, 270 с.
- Федорчук В.П., Минцер Э.Ф. (1990) *Геологический справочник по ртути, сурьме, висмуту*. М.: Недра, 211 с.
- Фурсов В.З. (1977) *Ртуть – индикатор при геохимических поисках рудных месторождений*. М.: Недра, 144 с.
- Фурсов В.З. (2000) *Виды нахождения ртути в горных породах, ореолах месторождений и на участках антропогенного загрязнения. Эколого-геохимические проблемы ртути* (Под ред. Буренкова Э.К.). М.: ИМГРЭ РАН, 109-125.
- Фурсов В.З., Степанов И.И. (1967) О возможности определения формы нахождения ртути в горных породах и рудах. *Изв. АН КазССР. Серия геол.* (2), 90-92.
- Шварцев С.Л. (1996) *Общая гидрогеология*. М.: Недра, 424 с.
- Шикина Н.Д., Борисов М.В., Озерова Н.А. (1993) Формы нахождения ртути в кислых хлоридных растворах (на примере современных гидротерм кратера Мутновского вулкана). *Геохимия* (12), 1786-1789.
- Biester H., Scholz C. (1997) Determination of mercury binding forms in contaminated soils: Mercury pyrolysis versus sequential extraction. *Environ. Sci. Technol.* (31), 233-239.
- Davis E.E., Mottl M.J., Fisher A.T., et al. (1992) *Ocean Drilling Program. Init. Repts.*, 1026 p.
- Davis E.E., Villinger H. (1992) *Tectonic and thermal structure of the Middle Valley sedimented rift, northern Juan de Fuca Ridge. Init. Repts. 139: College Stat., TX (ODP)*, 9-41.
- Jorgensen B.B., Zawacki L.X., Jannsch H.W. (1990) Thermophilic bacterial sulfate reduction in deep-sea sediments at the Guaymas Basin hydrothermal vent site (Gulf of California). *Deep-Sea Res.* (37), 695-710.
- Koski R.A., Normark W.R., Morton J.L. (1985) Massive sulfide deposits on the southern Juan de Fuca Ridge: Results of investigations in the USGS study area, 1980-1983. *Mar. Mining* 5(2), 147-164.
- Luchsheva L.N., Kononov Yu.I., Kurnosov V.B. (2018) The thermofoms of the mercury in the sedimentary thickness of the area of hydrothermal rudiogenesis (Juan de Fuca Ridge). *Sciences of Europe* 33(3), 18-22.
- Mashyanov N., Pogarev S., Ryzhov V. et al. (2004) Mercury thermo-speciation in contaminated soils and sediments. *RMZ-Materials and Geoenvironment* 51(3), 1980-1983.
- Stakes D.S., Franklin J.M. (1994) Petrology of Igneous Rocks at Middle Valley, Juan de Fuca Ridge. *Ocean Drill. Progr. Sci. Results*, 79-102.
- Tauson V.L., Parkhomenko I.Yu., Babkin D.N., Men'shikov V.I., Lustenberg E.E. (2005) Cadmium and mercury uptake by galena crystals under hydrothermal growth: A spectroscopic and element thermo-release atomic absorption study. *Eur. J. Mineral* 17(4), 599-610.
- Windmüller C.C., Wiken R.-D., Jardim W.F. (1996) Mercury speciation in contaminated soils by thermal release analysis. *Water Air Soil Pollut.* 89(3-4), 399-416.