

ПЕТРОЛОГИЯ, ГЕОХИМИЯ И МИНЕРАЛОГИЯ

УДК 553.064

**АНОМАЛЬНО ВЫСОКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РТУТИ В ГИДРОГЕННЫХ
ЖЕЛЕЗОМАРГАНЦЕВЫХ КОРКАХ ГАЙОТА СЕТ (СЗ Пацифика)**
**П.Е. Михайлик^{1,2}, А.И. Ханчук¹, Е.В. Михайлик¹, М.В. Иванов³, В.А. Рашидов⁴,
Н.В. Зарубина¹, М.Г. Блохин¹, Н.Н. Баринов¹, С.П. Плетнев³**

¹ Дальневосточный геологический институт ДВО РАН,
690022, Владивосток, просп. 100-летия Владивостока, 159, Россия

² Дальневосточный федеральный университет, 690950, Владивосток, ул. Суханова, 8, Россия

³ Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева ДВО РАН,
690041, Владивосток, ул. Балтийская, 43, Россия

⁴ Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, 683006, Петропавловск-Камчатский, бульвар Пийна, 9, Россия

Ртуть в морских осадочных породах является маркером гидротермальной активности, палеоклиматических условий осадконакопления, а также индикатором первичной биопродукции в морях и океанах. На гайотах (плосковершинные подводные горы) формируются гидрогенные железомарганцевые корки с содержанием ртути до 148 мг/т. Комплексное исследование железомарганцевых образований, поднятых в 13-м рейсе НИС «Вулканолог» (1982 г.) со склонов гайота Сет, расположенного в западной части подводных гор Маркус-Уэйк, показало аномально высокое содержание ртути (до 4120 мг/т). По генезису железомарганцевых образований гайота Сет соответствуют гидрогенным кобальтбогатым железомарганцевым коркам гайотов Мирового океана. Накопление Hg в железомарганцевых корках гайота Сет происходило в течение кайнозоя путем сорбции железомарганцевыми оксигидроксидами из придонной морской воды. Наиболее интенсивное накопление ртути проявилось в этап плиоценовой вулканотектонической активизации.

Ртуть, железомарганцевые корки, гайоты, Северо-Западная Пацифика.

**ABNORMALLY HIGH MERCURY CONTENTS IN HYDROGENIC FERROMANGANESE CRUSTS
FROM SETH GUYOT (Northwestern Pacific)**

**P.E. Mikhailik, A.I. Khanchuk, E.V. Mikhailik, M.V. Ivanov, V.A. Rashidov, N.V. Zarubina,
M.G. Blokhin, N.N. Barinov, and S.P. Pletnev**

Variations in mercury contents in marine sediments have implications for hydrothermal activity, paleoclimate, depositional environments, and primary bioproduction. Mercury contents reach 148 ppb in hydrogenic ferromanganese crusts on flat-topped seamounts. Such crusts, with up to 4120 ppb Hg, were dredged from the slopes of Seth Guyot in the western Marcus-Wake Seamounts in 1982, during the 13th cruise of RV *Vulkanolog*. The Seth ferromanganese crusts are of the same origin as hydrogenic Co-rich ferromanganese deposits from seamounts in other oceanic regions. Mercury accumulated in the Cenozoic as Fe–Mn oxyhydroxides in the crusts adsorbed Hg from bottom water. The process was especially rapid during the Pliocene volcanotectonic rejuvenated stage.

Mercury, ferromanganese crusts, seamount, Northwestern Pacific

ВВЕДЕНИЕ

Гидрогенные железомарганцевые корки гайотов, имеющие низкие скорости роста (<1—10 мм/млн лет), источником металлов которых является морская вода, рассматриваются как регистраторы изменения палеоусловий осадконакопления, являясь летописью геологической эволюции Земли [Hein et al., 1993; Koschinsky et al., 1996; Frank et al., 1999; Van de Flierdt et al., 2003; Claude et al., 2005; Ito, Komuro, 2006; Usui et al., 2007; Nielsen et al., 2009; Horner et al., 2010]. Следовательно, в своем составе они способны фиксировать крупные этапы вулканотектонических активизаций. Такая связь была установлена

© П.Е. Михайлик✉, А.И. Ханчук, Е.В. Михайлик, М.В. Иванов, В.А. Рашидов, Н.В. Зарубина, М.Г. Блохин, Н.Н. Баринов, С.П. Плетнев, 2018

✉e-mail: mikhailik@fegi.ru

DOI: 10.15372/GiG20180301

при изучении золотой минерализации в железомарганцевых корках гайота Детройт (Императорский хребет, Тихий океан) [Михайлик и др., 2013], где источником золота являлись гидротермальные растворы, связанные со среднемиоценовой вулканотектонической активизацией, проявившейся в Тихоокеанском регионе.

В центральной части Тихого океана в гидrogenных железомарганцевых корках гайотов количество ртути изменяется от 9.3 до 36.0 мг/т [Hein et al., 2013], увеличиваясь по мере приближения к активным островным вулканическим дугам (от 26 до 148 мг/т) [Михайлик и др., 2012]. Таким образом, повышение содержания ртути в гидrogenных железомарганцевых корках может зависеть от увеличения терригенной примеси, содержащей реликты континентальной и/или островодужной пирокластики, поставляемой в океан различными путями, а также в непосредственной близости формирования железомарганцевых корок к долгоживущим глубинным разломам [Калинчук, Астахов, 2014].

В настоящее время высокое содержание ртути (> 1000 мг/т) установлено только в железомарганцевых образованиях, связанных с разгрузкой подводных гидротерм в различных геодинамических обстановках [Toth, 1980; Озерова, 1986; Михайлик и др., 2012], с максимальным значением 9892 мг/т [Hein et al., 2005]. В океане элементарная ртуть (Hg^0) является широко распространенным элементом и фиксируется на всех глубинах. Поверхностные воды обычно пересыщены Hg^0 , где ее количество составляет 50 % общего объема. Этот элемент поступает из атмосферы (около 90 %) в виде элементарной ртути (Hg^0), а также из речных стоков как Hg^{2+} [Mason, Fitzgerald, 1993; Mason et al., 1994; Stein et al., 1996; Laurier et al., 2004; Fitzgerald et al., 2007; Kieber et al., 2008; Ehrlich, Newman, 2009; Leopold et al., 2010]. Гидротермы в незначительной степени обогащают ртутью придонную воду и осадки [Mason, Fitzgerald, 1993; Leopold et al., 2010].

Ртуть в морской воде является очень реакционноспособной и характеризуется коротким временем пребывания — 350 лет [Gill, Fitzgerald, 1987]. Ее концентрация глубже термоклина низкая и изменяется в небольшом пределе (1—5 пМ·кг⁻¹) [Gill, Fitzgerald, 1987], а региональные различия по концентрации Hg в морской воде не могут объяснять различия ее содержания в типичных гидrogenных железомарганцевых корках. Накопление ртути в таких образованиях возможно только за счет ее дополнительной поставки при выщелачивании пород, богатых органикой, гидротермальными флюидами [Hein et al., 2005].

Целью данной работы является определение источника высоких концентраций ртути, выявленных в железомарганцевых корках гайота Сет.

ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ ПОЛОЖЕНИЕ

Гайот Сет расположен на западе подводных гор Маркус-Уэйк. Эта подводная гора (рис. 1) поднимается с глубин 5750–5700 м, имеет поперечные размеры 53×55 км и слегка вытянута в направлении с юго-востока на северо-запад. Ее плоская вершина размером 6×9 км расположена на глубине 1100 м, и в ее пределах отмечены два небольших возвышения с глубинами 1040 и 1060 м. Возраст базальтов, слагающих постройку, определенный ⁴⁰Ar/³⁹Ar методом, изменяется от 114.0 ± 1.3 до 139.3 ± 0.7 млн лет [Koppers et al., 2003].

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ

Материалом для исследований послужили обломки железомарганцевых образований, драгированные в 13-м рейсе НИС «Вулканолог», 1982 г.

Образцы железомарганцевых образований со станций В13-1 (23°48.1' с.ш., 148°25.9' в.д.; интервал драгирования 1080—1060 м) и В13-2 (23°52.8' с.ш., 148°43.9' в.д.; интервал драгирования 3000—1800 м) представлены обломками различной размерности и формы (рис. 2), субстрат обр. В13-1 — планктоногенным (кокколито-фораминиферовым) фосфоритом (рис. 3), образцы со станции В13-2 подняты без субстрата.

Изучение минерального состава осуществлялось методом порошковой дифрактометрии на рентгеновском дифрактометре Rigaku MiniFlex II (Япония). Определение концентраций основных макро- и микроэлементов, а также редкоземельных элементов выполнялось методами масс-спектрометрии ИСП-АЭС (iCAP 6500Duo (США), свидетельство о поверке № 027464 от 11 ноября 2014 г.) и ИСП-МС (Agilent 770 (США), ElementXR (Германия), свидетельство о поверке № 027464 от 11 ноября 2014 г.) в Центре коллективного пользования, лаборатории аналитической химии Дальневосточного геологического института ДВО РАН.

Для анализа ртути использовался анализатор ртути Ра-915+ (Россия) с пиролитическими приставками РП-91С, ПИРО-915. Нижний предел обнаружения 0.5 нг/г. Сходимость результатов 2—3 %. Стандартными образцами на ртуть служили ГСО 7183-95, СПДС-1, 2, 3. Внешний контроль ежегодно выполнялся в лаборатории фирмы-производителя (ООО Льюмэкс, г. Санкт-Петербург). Для определения форм нахождения ртути в донных осадках использовалась комбинированная схема термического и атомно-абсорбционного анализов с экспериментально-аналитическим подходом [Таусон и др., 1995].

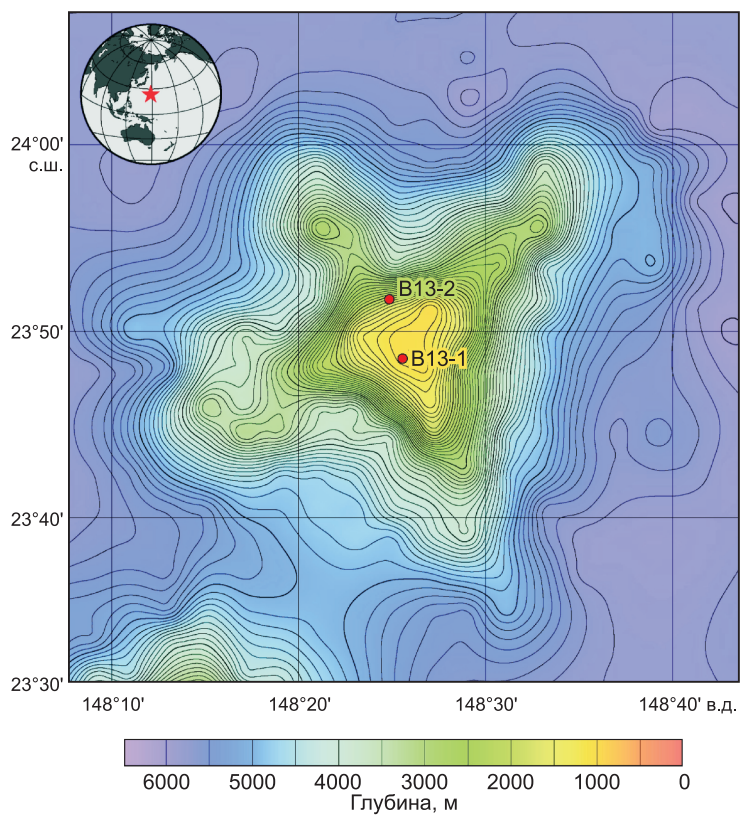


Рис. 1. Батиметрическая карта гайота Сет [<http://earthref.org>].

Показаны положения станций драгирования В13-1 и В13-2.

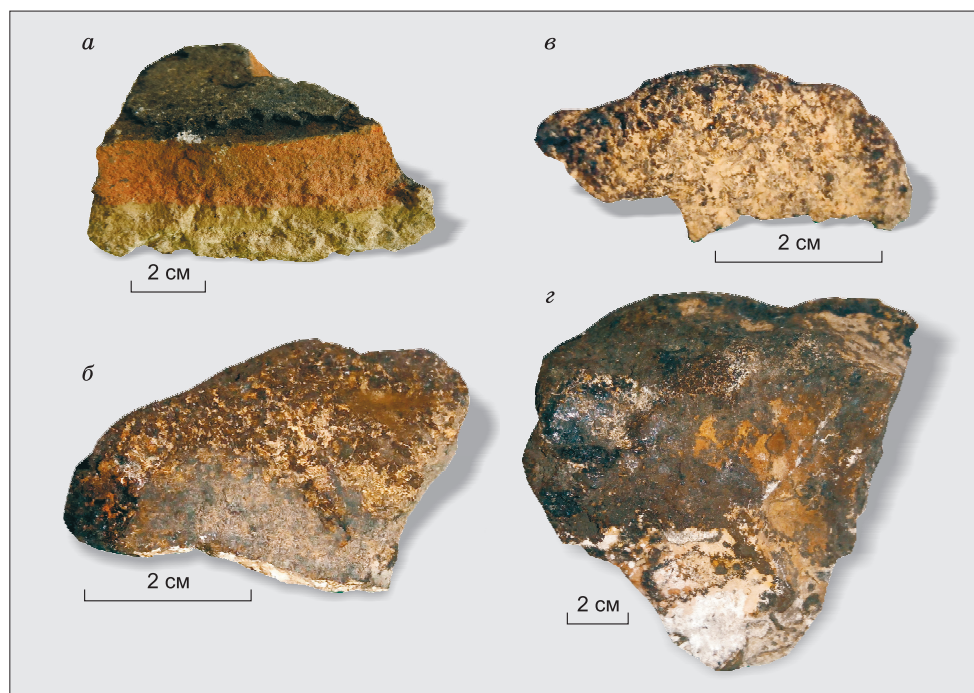


Рис. 2. Образцы, драгированные на гайоте Сет:

а — образец станции В13-1, планктоногенный фосфорит, покрытый тонкой (≈ 2 мм) железомарганцевой коркой; *б*, *в*, *г* — обломки железомарганцевых образований различной генерации станции В13-2.

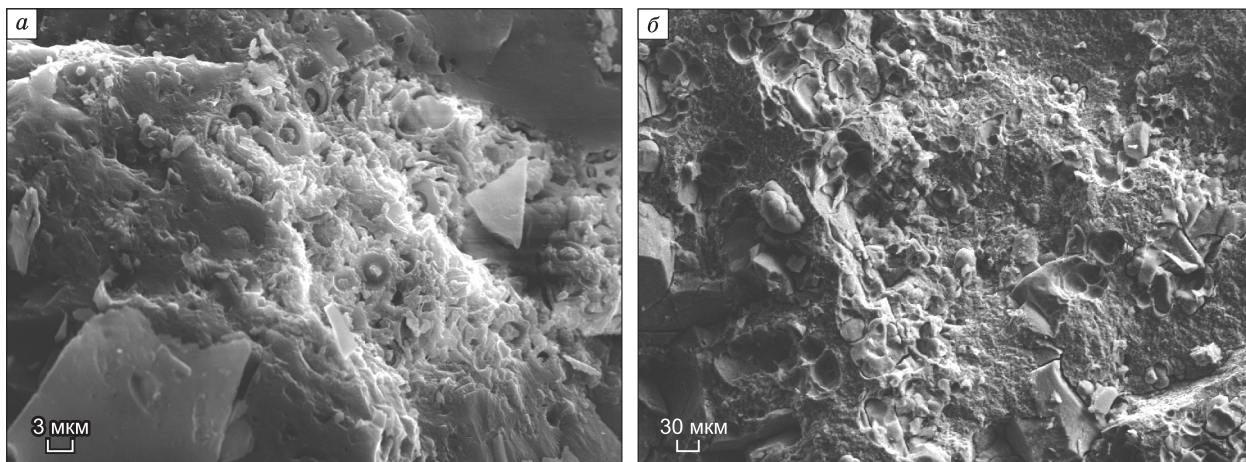


Рис. 3. Электронно-микроскопическое изображение планктоногенного фосфорита станции В13-1:

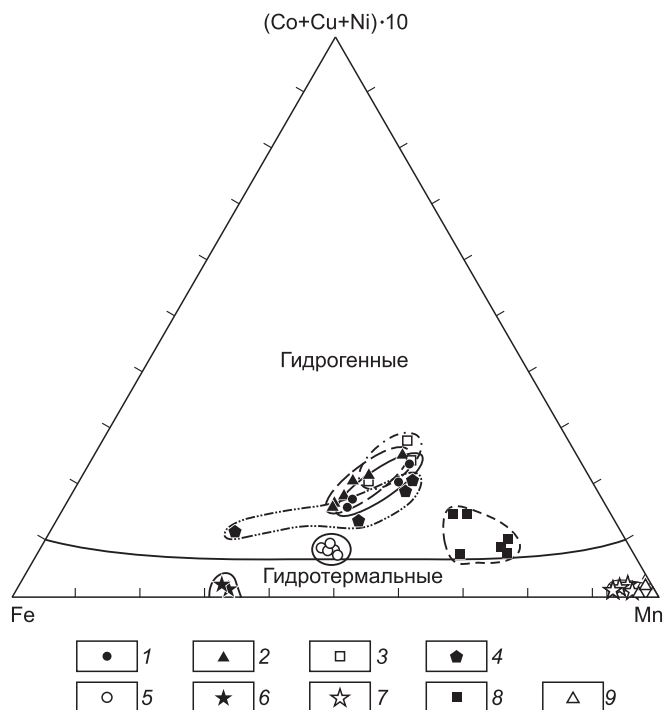
а — остатки кокколитов; *б* — остатки фораминифер.

Также при поиске минералов ртути изучались сколы образцов под сканирующим электронным микроскопом (CarlZeiss EVO 50XVP, Германия).

Так как образцы анализируемых железомарганцевых образований (ЖМО) могли подвергнуться антропогенному заражению ртутью в результате длительного хранения (около 30 лет) в камнехранилище Института вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, было проведено изучение ее концентраций в образцах ЖМО из других районов Мирового океана (Курильская, Марианская и Идзу-Бонинская островные дуги, а также Южно-Китайское море), хранившихся в непосредственной близости с образцами с гайота Сет. Проведенное исследование образцов из перечисленных регионов, а также воздуха камнехранилища, показало, что концентрация ртути всюду не превышает кларковых значений.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Основным минералом железомарганцевых образований гайота Сет является вернадит ($\delta\text{-MnO}_2$) (таблица), типичный минерал гидрогенных железомарганцевых корок гайотов Мирового океана [Мельников, 2005; Hein et al., 2013]. В общей массе в небольших количествах присутствуют франколит, кварц и плагиоклаз.



Результаты химического анализа представлены в таблице. Количество Mn изменяется от 12.17 до 25.87 %, Fe — 6.55—19.7 %. Образцы с высоким содержанием фосфора (4.91—5.59 %) характеризуются большим количеством кальция (19.98—22.43 %), который связывается с франколитом. Концентрации Co, Ni, Cu изменяются в пределах 1729—8753, 2460—7093, 376—1312 г/т соответственно. На диаграмме Э. Бонатти [Bonatti et al., 1972] (рис. 4) фигура-

Рис. 4. Положение железомарганцевых корок разного генезиса на треугольной диаграмме $(\text{Ni}+\text{Cu}+\text{Co})/\text{Fe}/\text{Mn}$ [Bonatti et al., 1972].

Гидрогенные: 1 — гайот Сет (средние значения по слою, наши данные); 2 — гайот Сет, по [Hein et al., 1997]; 3 — Магеллановы горы, гайот Говорова (наши данные); 4 — Императорский хребет, гайот Детройт, по [Михайлик и др., 2014а]; 5 — Калифорнийский бордерленд, по [Hein et al., 2005]; 6 — поле ТАГ, по [Toth, 1980]; гидротермальные: 7 — Японское море, по [Михайлик и др., 2014б]; 8 — Калифорнийский бордерленд, по [Hein et al., 2005]; 9 — поле ТАГ, по [Toth, 1980].

Возраст и вещественный состав кобальтмарганцевых корок гайога Сет

Элемент	I										II										III																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																											
	Поздний палеоцен—средний эоцен					Средний—поздний миоцен					Плейстоцен—голоцен					Поздний палеоцен—средний эоцен					Средний—поздний миоцен					Плейстоцен—голоцен																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																						
	В13-2/1-1		В13-2/1-2		В13-2/2-2		В13-2/2-3		В13-2/4		В13-2/7-3		В13-2/7-4		В13-2/5		В13-2/7-1		В13-2/7-2		В13-2/2-1		В13-2/3-1		В13-2/3-2		В13-1/1		В13-1/2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
	$\delta\text{-MnO}_2 + \text{Phr}$										$\delta\text{-MnO}_2 + \text{Q} + \text{Pl}$										$\delta\text{-MnO}_2 + \text{Q} + \text{Pl}$										$\delta\text{-MnO}_2$																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
Si, мас. %	2.68	2.05	2.42	2	2.43	5	3.68	4.53	6.29	4.62	5.53	6.13	4.74	3.44	2.82	0.46	0.57	0.53	0.63	0.52	1.23	1.03	1.06	0.77	0.82	0.95	0.85	1.1	0.85	0.78	8.02	6.55	9.45	8.41	7.33	13.96	11.97	13.35	19.7	17.13	17.95	17.48	19.07	17.97	13.61	13.41	13.76	12.17	14.25	12.64	21.46	25.87	25.11	18.41	20.48	19.3	19.59	22	21.32	15.41	0.68	0.68	0.59	0.58	0.59	0.93	1.03	1.06	0.88	0.89	0.92	0.92	0.95	1.43	1.31	21.73	21.07	22.43	19.98	21.88	3.02	2.73	2.84	2.27	2.31	2.73	2.54	2.84	2.85	10.45	1.36	1.46	1.28	1.54	1.26	1.66	1.65	1.95	1.63	1.66	2.18	1.76	1.93	3.31	3.55	0.52	0.4	0.41	0.35	0.39	0.65	0.63	0.65	0.5	0.42	0.53	0.58	0.5	0.49	0.37	5.59	5.34	5.64	4.91	5.49	0.5	0.32	0.27	0.39	0.37	0.38	0.36	0.41	0.74	3.55	10.52	10.91	9.83	10.99	10.56	12.28	13.26	13.42	11.87	11.51	11.47	11.2	11.63	21.58	20.51	1.51	0.03	0.37	0.02	0.04	2.08	1.26	0.56	1.64	0.05	0.75	1.08	0.06	14.29	15.15	1775	2251	1797	2225	1729	5011	3546	4719	2997	3579	3939	3379	4353	8753	7858	3175	3082	2460	2762	2598	4762	7093	6227	2478	3212	2788	3193	3300	3266	2483	878	769	707	868	766	988	1321	857	376	587	422	514	342	312	225.4	1165.4	771.8	490.8	705.1	535.8	181.8	142.7	111.3	163	177.9	169.3	162.1	182.1	198.5	197.8	602.5	462.9	332.6	457.7	363.5	221	188.9	184.9	262.5	292.1	271.4	256.8	301.7	252.2	221.1	1096	1117	1029	937	1045	1343	1490	1117	760	672.8	895	843.7	959	1197	1064	81	66.3	55.6	73.1	60.2	44.9	38	40	59.1	59.3	60.8	58.4	69	51.31	44.65	356.7	289.5	240.5	318.1	260.6	187.1	156.9	164.5	250.3	254.8	258.2	246.3	293.9	208.2	184.1	60.7	51.3	44.4	54.8	49.2	36.3	31.8	34.3	51.7	51.3	51.8	50.1	60.6	44.5	39.47	16.1	13.4	11.4	14.5	12.7	9.1	7.8	8.4	12.8	12.9	12.7	12.4	15	10.62	9.08	95	73.3	60.2	81.2	68.7	43.6	37.3	38.8	58.6	60.6	58.4	57.1	68.4	48.81	42.35	13.9	10.6	8.6	11.8	9.4	6.9	5.6	6	8.8	9.2	9.2	8.8	10.4	7.7	6.83	101.1	71.6	55.4	78.1	61.4	42.2	33.9	34.5	52.3	56.1	53.6	52.1	60.8	43.6	38.85	25.5	17.3	12.6	17.9	13.9	8.6	6.9	6.8	10	11.2	10.4	10	11.7	8.99	8.02	85.2	56	39.1	55.4	43.2	26	20.8	19.9	29	32.4	30	28.6	33.6	26.34	23.63	11.9	7.7	5.2	7.3	5.8	3.6	3	2.8	3.9	4.5	4.2	4	4.7	3.75	3.30	81.6	51.3	34	48.6	37.8	23.4	19.4	19	25.8	29.5	27.4	25.8	30.2	23.68	20.65	13.5	8.4	5.4	7.7	6	3.7	3	2.8	3.8	4.4	4	3.8	4.4	3.72	3.26	2641	2297	1934	2163	2037	2000	2043	1679	1589	1551	1747	1658	1923	1930	1709	795	577	577	918	179	275	651	849	732	294	1220	1180	1290	4120	1830	541	471	870	582	238	181	722	1060	690	377	1060	1050	780	Н.а.	Н.а.	Нг**	Нг**	575	620	620	902	902	2975	2975	2975	2975	2975	2975	2975	2975	2975

Примечание. Н.а. — не анализировалось; $\delta\text{-MnO}_2$ — вернадит; Phr — франколит; Q — кварц; Pl — плагиоклаз.

* Повторное определение ртуты.

** Среднее по слою.

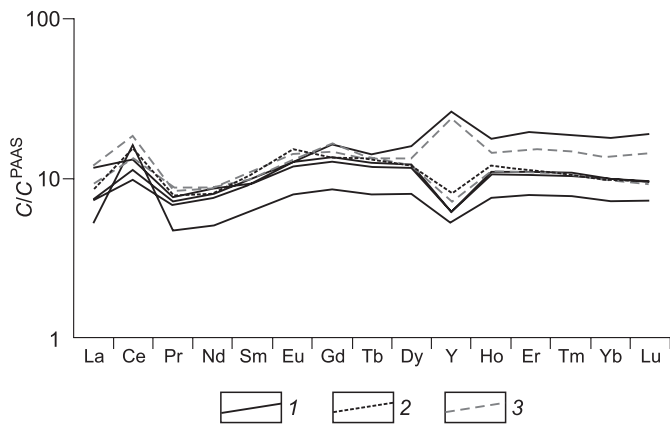


Рис. 5. Распределение сланец-нормализованных (PAAS, по [McLennan, 1989]) РЗЭ и Y железомарганцевых корок:

1 — гайот Сет (наши данные); 2 — гайот Сет [Hein et al., 1997]; 3 — гайот Говорова (наши данные).

тивные значения концентраций этих металлов расположены в поле гидрогенных образований. Сумма редкоземельных элементов (РЗЭ+Y) варьирует от 1729 до 3806 г/т, а их нормированное (PAAS) распределение (рис. 5) соответствует типичным гидрогенным железомарганцевым коркам Магеллановых гор [Hein

et al., 2013].

По текстурно-структурным, а также минералого-геохимическим признакам образцы были разделены на три группы, которые близки полному разрезу железомарганцевых корок гайотов Маркус-Уэйк и Магеллановых гор (Тихий океан), имеющему установленные стратиграфические стадии роста [Мельников, 2005; Ren et al., 2007]: 1 — верхнемеловая-эоценовая, обломки характеризуются высоким содержанием фосфора (слой I); 2 — миоценовая (слой II); 3 — плиоцен-четвертичная (слой III). Изучение фораминифер в корках гайота Сет показало, что для образцов первой группы (B13-2/1-1, B13-2/1-2, B13-2/2-2, B13-2/2-3, B13-2/4) характерны позднепалеоцен-среднеэоценовые виды (*Acarinina bullbrooki*, *Truncorotaloides topilensis*, *Orbilinoides beckmanni*, *Morozovella aragonensis*, *Acarinina pentacamerata*, *Truncorotaloides topilensis*, в переотложении отмечены меловые *Globigerinelloides* sp. и *Morozovella questra*); для второй (B13-2/7-3, B13-2/7-4, B13-2/5) — среднепозднемиоценовые (*Globigerina nepenthes*, *Globorotalia acostaensis*, *Gl. tumida*, *Sphaeroidinellopsis subdehiscens*); третьей (B13-1, B13-2/7-1, B13-2/7-2, B13-2/2-1, B13-2/3-в, B13-2/3-б) — плейстоценовые (*Globorotalia truncatulinoides*, *Gl. scitula*, *Gl. crassaformis*; *Globigerinoides ruber*, *Gl. conglobatus*).

Полученные результаты по условиям геологического залегания железомарганцевых образований со станций B13-1 и B13-2 на гайоте Сет, а также их составу и строению указывают на принадлежность их к гидрогенному кобальтбогатому (Co > 0.3 %) типу железомарганцевых корок гайотов (КМК) Тихого океана [Кобальтбогатые..., 2002; Hein et al., 2013].

Содержание ртути в образцах станции B13-2 изменяется в пределах от 179 до 1290 мг/т со средними значениями для слоя I — 575; слоя II — 620; слоя III — 902 мг/т (см. таблицу). Наибольшей концентрацией ртути (4120 мг/т) характеризуется обр. B13-1/1, драгированный с небольшого холма на вершине гайота Сет. Для заверки полученных результатов было выполнено повторное определение ртути в отобранных пробах железомарганцевых корок. В связи с дефицитом аналита обр. B13-1, повторный анализ Hg на этой станции не проводился.

Высокие концентрации ртути могут отражать присутствие собственных минеральных форм, в частности, сульфидов. Исследования сколов образцов КМК гайота Сет в сканирующем электронном микроскопе не выявили собственных минеральных форм ртути, что дало основание предположить сорбционный механизм вовлечения ртути в вещество КМК. Использование метода термического раз-

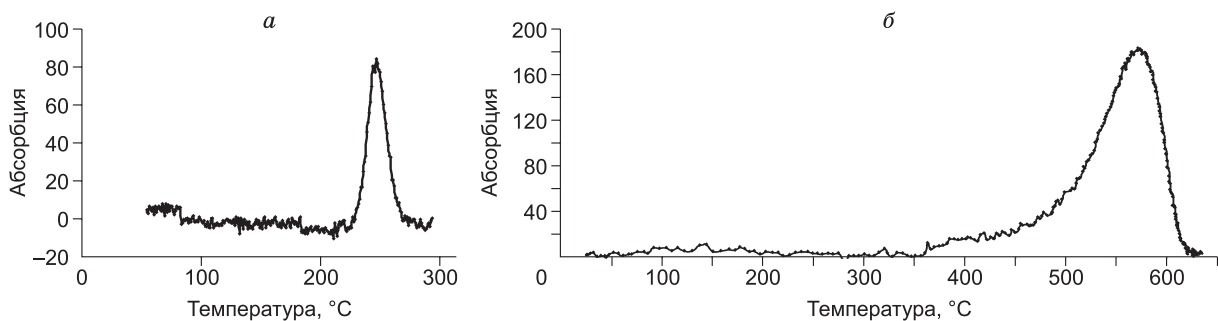


Рис. 6. Пики перехода ртути в газообразное состояние при термической деструкции образцов железомарганцевых корок.

а — обр. B13-1/1, б — обр. B13-2/2-2.

деления показало отсутствие свободной ртути (Hg^0), температура перехода которой в газообразное состояние составляет 150—160 °С [Таусон и др., 1995]. Пики перехода ртути в газообразное состояние были зафиксированы при 247 и 571 °С, что соответствует физически сорбированной (см. рис. 6, а) и изоморфной (б) формам.

ОБСУЖДЕНИЕ

Современные исследования природной эмиссии ртути в гидросферу показали, что ее количество напрямую зависит от глобальных климатических изменений [Krabbenhoft, Sunderland, 2013]. Повышение температур ведет к таянию ледников и зон вечной мерзлоты, которая занимает около 25 % всей площади суши. А, как известно, почвы являются одним из основных концентраторов ртути (1.15×10^6 т [Selin, 2009]) на поверхности Земли. В результате в арктических областях возрастает эмиссия ртути, которая является источником для ее накопления в более низких широтах [Sonke, Heimbürger, 2012]. Периоды потепления характеризуются влажным климатом, что, в свою очередь, увеличивает поставку Hg в океаны с дождевой водой. Такая закономерность зафиксирована при изучении кокколито-фораминиферовых илов в керне скв. 1006A ODP, пробуренной в Карибском море. Было показано, что в период между 300 и 1300 тыс. лет назад наибольшее содержание ртути в колонке осадков относится к межледниковым периодам [Kita et al., 2013]. Накопление Hg происходило за счет ее аккумуляции из морской воды фитопланктоном, живущим в нижней части фотического слоя морской воды. Пелагические осадки олиготрофных зон (красные глубоководные глины) Тихого океана характеризуются низким потоком ртути — $0.25 \text{ мкг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{год}^{-1}$, в отличие от эвтрофных областей, где поток ртути на порядок выше — $2.25 \text{ мкг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{год}^{-1}$ [Mason, Fitzgerald, 1996]. Содержание растворенной элементарной Hg (РЭР) в поверхностной морской воде периферии океанов зависит от ее температуры и изменяется сезонно. Вывод основан на результатах пятилетних исследований в Южно-Китайском море. Летом количество РЭР примерно в 3—4 раза выше, чем зимой [Tseng et al., 2013]. Более того, изменение содержания газообразной ртути в надводном слое атмосферы наблюдается при суточных колебаниях температуры поверхностной воды в биологически продуктивных районах центральной части Тихого океана (днем увеличение, ночью уменьшение) [Fitzgerald et al., 1984]. Приведенные данные свидетельствуют о ведущей роли органического вещества в накоплении ртути как на суше, так и в океане, что связывается с ее биогенностью [Ehrlich, Newman, 2009]. Наибольшим концентратором этого элемента в морских обстановках низких широт могут быть карбонатные отложения с биогенным углеродом.

Скорость роста гидрогенных кобальтобогатых железомарганцевых корок гайотов оценивается до 10 мм/млн лет. Установлена зависимость скорости роста железомарганцевых корок от содержания в них кобальта, которая выражается уравнением $R = 0.68/(\text{Co}^n)^{1.67}$ (где R — скорость роста (мм/млн лет); Co^n — концентрация кобальта (%), нормированная к сумме марганца и железа (%)) [Manheim, Lane-Vostwick, 1988], получившим название «кобальтовый хронометр». Проведенные нами работы по корреляции времени формирования отдельных слоев железомарганцевой корки гайота Детройт с данными абсолютного возраста рудной корки с этой же структуры, полученные по соотношениям изотопов неодайма и гафния [Van de Fliert et al., 2004], а также привлеченные результаты изучения керна скв. 883 ODP [Rea et al., 1995] показали правомерность применения «кобальтового хронометра» для определения скоростей роста корок гайотов СЗ Пацифики [Михайлик и др., 2014а].

Гидрогенные железомарганцевые корки, в частности КМК, на подводных структурах формируются только в местах, свободных от осадков. На гайотах такие участки расположены вдоль бровки, где толщина корок максимальна (10—12 см). По направлению к центру и вниз по склону она уменьшается до первых миллиметров, а глубже 3500 м оруденение отсутствует. Центральная часть плато гайотов покрыта карбонатными планктоногенными осадками [Богданов и др., 1990; Мельников, 2005]. Но при наличии наложенных построек на вершинных плато, на их склонах установлены КМК толщиной до 5—7 см [Мельников, 2005]. Указанные факты свидетельствуют о приуроченности залежей КМК к определенным фациям и длительной экспозиции в условиях активной динамики придонных вод.

Причина этого феномена установлена [Михайлик и др., 2003; Михайлик, Ханчук, 2004] и объясняется деятельностью топографических вихрей Тэйлора-Хогга [Зырянов, 1995]. Генерация их обусловлена вращением Земли вокруг своей оси и, что очень важно, не зависит от солнечной радиации. В этой ситуации вся толща морской воды приходит в движение. Встречая на своем пути препятствие в виде гайота, вода не в состоянии перелиться через него и огибает гайот по изолиниям. При этом над вершиной гайота, согласно закону сохранения потенциального вихря [Козлов, 1983], формируется вихревое течение конической формы [Hogg, 1973]. Оно вращается над горой и ведет себя как твердое тело. Поэтому набегающий поток морской воды вынужден обтекать его по изолиниям. Вершина вихря может находиться на любом горизонте и не всегда выходит на поверхность океана, а основание совпадает с вершиной горы. Динамика вихря над гайотом вызывает одновременно и подъем глубинных вод, бога-

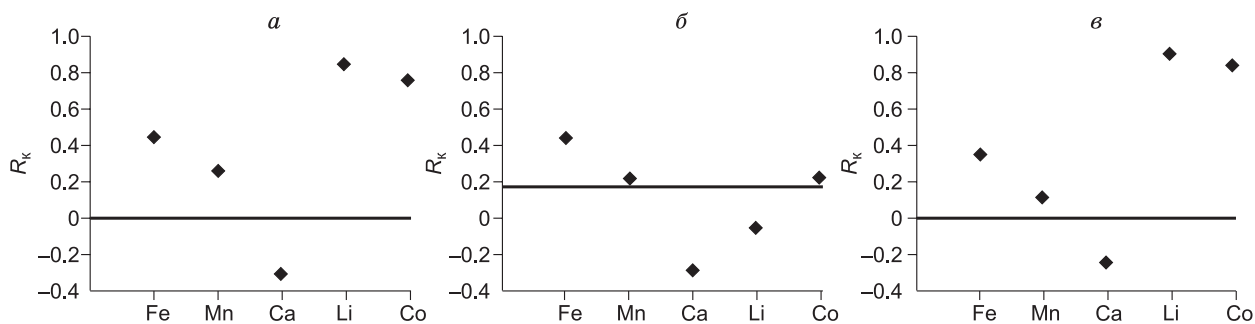


Рис. 7. Значение коэффициента корреляции между Hg и Fe, Mn, Ca, Li, Co:

a — данные при обработке всех анализов таблицы; *б* — выборка данных по станции В13-2 (см. таблицу); *в* — выборка данных по слою III (см. таблицу).

тых нутриентами и кислородом, и опускание вдоль склонов. Поля скоростей в топографическом вихре асимметричны [Зырянов, 1995]. Распределение относительных скоростей резко меняется в различных секторах вихря. Но, как правило, увеличиваются вблизи бровки гайотов, а к центру плоских вершин они минимальны.

КМК станции В13-1 толщиной 2 мм, драгированные с холма высотой около 20 м, расположенного на вершинном плато гайота Сет, по данным «кобальтового хронометра», начали формироваться около 3.51 млн лет назад в этап завершения плиоценовой вулканотектонической активизации (6—3 млн лет) [Kennett et al., 1977]. В это время, вероятно, произошло внедрение магматического тела [Долгалы и др., 2015] в мощную (до 1000 м) карбонатную толщу («шапку») гайота Сет [Hein et al., 1997]. В результате этого геологического события произошла активизация старых и формирование новых разломов, по которым происходила поставка ртути низкодебетными гидротермальными растворами в придонную воду. Ее накопление здесь осуществляется сорбцией в большей степени железистыми гидроксидами [Koschinsky, Hein, 2003], вероятно, в виде хлоридных или органометаллических комплексов. Подобный механизм предложен Д. Хайном с соавторами [Hein et al., 2005] для объяснения высоких (9892 мг/т) концентраций ртути в железомарганцевых корках смешанного гидротермально-водородного генезиса на подводной горе в пределах Калифорнийского бордерленда, в фундаменте которого залегают высокоуглеродистые сланцы, являющиеся дополнительным источником Hg.

Образцы станции В13-1 по сравнению с образцами станции В13-2 обогащены (в отдельных случаях почти на два порядка, см. таблицу) литием — элементом, имеющим высокие содержания в гидротермальных железомарганцевых образованиях Мирового океана [Батулин, 1993; Михайлик и др., 2012]. Отмечается прямая зависимость (коэффициент корреляции (R_k), представлен графически на рис. 7 и 8) между концентрацией Li и Hg для всех результатов химического анализа ($R_k = 0.81$). Для слоя III R_k составляет 0.80. Однако для слоя I и слоя II такая зависимость отсутствует ($R_k = -0.20$, см. рис. 8). Высокие концентрации кобальта (> 1000 г/т) в железомарганцевых корках формируются водородным путем вследствие сорбции марганцевыми оксидами [Koschinsky, Hein, 2003]. Высокое значение R_k для кобаль-

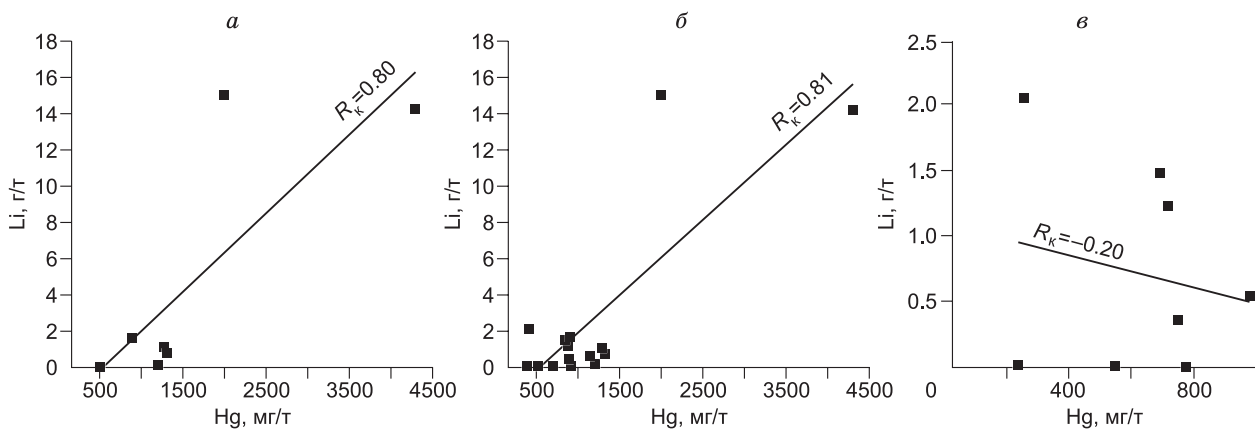


Рис. 8. Зависимость содержаний лития и ртути КМК гайота Сет:

a — выборка по слою III; *б* — выборка по всем анализам; *в* — выборка по слою I и слою II.

та и ртути характерно для слоя III ($R_k = 0.96$) и всех проанализированных проб ($R_k = 0.76$), а для проб станции В13-2 он равен 0.23. Тесной связи железа со ртутью в корках гайота Сет по данным корреляционного анализа выявить не удалось, $R_k = 0.44$. Марганец также показывает низкое значение R_k (0.12). Эти расчеты дают основание предположить, что часть ртути находится в изоморфной форме, что согласуется с результатами изучения форм нахождения Hg в общей массе КМК. Такие вариации R_k для различных элементов указывают на неоднородность накопления ртути и разных ее источников.

Формирование железомарганцевых корок со станции В13-2, по нашим данным, началось в позднем палеоцене (около 60 млн лет назад). Содержание Hg в КМК этой станции возрастает от древних слоев к молодым (см. таблицу). Эти данные свидетельствуют о длительной, постепенно возрастающей эмиссии ртути в придонную морскую воду низкодебитными гидротермальными флюидами в течение многих миллионов лет по разломам вне зависимости от вулканотектонических событий, а также глобальных изменений климата на Земле и согласуется с выводами Н.А. Озеровой [1986]. С другой стороны, корреляционные связи между ртутью и элементами, маркирующими экзогенный и эндогенный источники, указывают на гидрогенное накопление ртути в КМК станции В13-2 с дополнительным гидротермальным привнесом. В период роста КМК на северном склоне гайота Сет поставка ртути в них происходила гидрогенным путем, и концентрации, скорее всего, были близки количеству ртути в КМК Магеллановых гор [Михайлик и др., 2012]. На начальном этапе плиоценового вулканотектонического события произошло образование делювиального свала КМК станции В13-2 ниже по склону от их коренного залегания. Протяженный интервал драгирования (около 1200 м) станции В13-2 не может дать точной географической привязки отбора обломков железомарганцевых корок. Впоследствии происходило обогащение КМК ртутью путем ее сорбции механизмом, аналогичным при ее накоплении в вершинной части гайота. В большинстве образцов станции В13-2, обогащенных фосфором, изоморфная форма ртути может свидетельствовать о замещении ею кальция в структуре франколита и/или вернадита, вследствие близости их ионных радиусов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые определены аномально высокие концентрации ртути в гидрогенных кобальтбогатых железомарганцевых корках северо-запада Тихого океана. Наличие «карбонатной шапки» мощностью около 1000 м на гайоте Сет является дополнительным источником ртути в железомарганцевых корках этой структуры. Полученные данные показывают, что гидрогенные корки гайотов могут содержать ртуть в количествах, сопоставимых с ее концентрацией в гидротермальных разностях.

Особенности временного распределения ртути в корках гайота Сет позволяют нам сделать предположение, что ее высокие концентрации фиксируют этапы вулканотектонических активизаций в Тихом океане.

Работа выполнена при поддержке проекта ДВО РАН № 15-I-1-008.

ЛИТЕРАТУРА

- Батурин Г.Н. Руды океана. М., Наука, 1993, 303 с.
- Богданов Ю.А., Сорохтин О.Г., Зоненшайн Л.П., Купцов В.М., Лисицына Н.А., Подражанский А.М. Железомарганцевые корки и конкреции подводных гор Тихого океана. М., Наука, 1990, 229 с.
- Долгаль А.С., Зарубина Н.В., Иваненко А.Н., Иванов М.В., Новикова П.Н., Михайлик П.Е., Михайлик Е.В., Рашидов В.А. Геолого-геофизические исследования гайота Сет // Материалы ежегодной научной конференции «Вулканизм и связанные с ним процессы». Петропавловск-Камчатский, 2015, с. 130—134.
- Зырянов В.Н. Топографические вихри в динамике морских течений. М., ИВП РАН, 1995, 239 с.
- Калинчук В.В., Астахов А.С. Атмохимические ореолы рассеяния ртути над активными геологическими структурами северной части Японского моря // Геология и геофизика, 2014, т. 55 (12), с. 1728—1737.
- Кобальтбогатые руды Мирового океана. СПб., ВНИИОкеангеология, 2002, 167 с.
- Козлов В.Ф. Модели топографических вихрей в океане. М., Наука, 1983, 200 с.
- Мельников М.Е. Месторождения кобальтоносных марганцевых корок. Геленджик, ФГУГП ГНЦ «Южморгеология», 2005, 230 с.
- Михайлик Е.В., Ханчук А.И. Роль топографических вихрей Тэйлора-Хогга в формировании кобальтомарганцевых корок гайотов Магеллановых гор Тихого океана // ДАН, 2004, т. 394, № 2, с. 234—236.
- Михайлик Е.В., Хершберг Л.Б., Чудаев О.В. О механизме формирования кобальтомарганцевых корок на гайотах Магеллановых гор Тихого океана // Вестник ДВО РАН, 2003, № 6, с. 87—93.
- Михайлик Е.В., Ханчук А.И., Михайлик П.Е., Баринов Н.Н., Зарубина Н.В. Первая находка видимого золота в железомарганцевых корках Тихого океана // ДАН, 2013, т. 449, № 5, с. 574—578.

Михайлик П.Е., Ханчук А.И., Михайлик Е.В., Иванов М.В., Еловский Е.В., Мельников М.Е. Новые данные о концентрации ртути в железомарганцевых корках с подводных гор Северо-Западной Пацифики // ДАН, 2012, т. 447, № 5, с. 546—551.

Михайлик П.Е., Ханчук А.И., Михайлик Е.В., Баринов Н.Н., Зарубина Н.В. Самородное золото в Fe-Mn корках гайота Детройт (Императорский хребет, Тихий океан) // Вестник ДВО РАН, 2014а, № 4, с. 13—24.

Михайлик П.Е., Михайлик Е.В., Зарубина Н.В., Баринов Н.Н., Съедин В.Т., Леликов Е.П. Вещественный состав и распределение РЗЭ в железомарганцевых корках подводных возвышенностей Беляевского и Медведева // Тихоокеанская геология, 2014б, т. 33, № 5, с. 3—16.

Озерова Н.А. Ртуть и эндогенное рудообразование. М., Наука, 1986, 232 с.

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, т. 3, № 1—2, с. 161—173.

Bonatti E., Kreamer T., Rydell H. Classification and genesis of submarine iron manganese deposits // Ferromanganese deposits on the ocean floor. Wash., Nat. Sci. Found, 1972, p. 149—165.

Claude C., Suhr G., Hofmann W., Koschinsky A. U-Th chronology and paleoceanographic record in a Fe-Mn crust from the NE Atlantic over the last 700 ka // Geochim. Cosmochim. Acta, 2005, v. 69, p. 4845—4854.

Ehrlich H.L., Newman D.K. Geomicrobiology. Taylor & Francis Group, LLC. 2009, 277 p.

Fitzgerald W.F., Gill G.A., Kim J.P. An equatorial Pacific Ocean source of atmospheric mercury // Science, 1984, v. 224, p. 597—599.

Fitzgerald W.F., Lamborg C.H., Hammerschmidt C.R. Marine biogeochemical cycling of mercury // Chem. Rev., 2007, v. 107, p. 641—662.

Frank M., O’Nions R.K., Hein J.R., Banakar V.K. 60 Myr records of major elements and Pb-Nd isotopes from hydrogenous ferromanganese crusts: Reconstruction of seawater paleochemistry // Geochim. Cosmochim. Acta, 1999, v. 63, p. 1689—1708.

Gill G.A., Fitzgerald W.F. Mercury in the surface waters of the open ocean // Global Biogeochem. Cycles, 1987, № 3, p. 199—212.

Global and regional mercury cycles: Sources, fluxes and mass balances / Eds. W. Baeyens, R. Ebinghaus, O. Vasiliev // Kluwer Academic Publishers. Dordrecht, Boston, London, 1996, 563 p.

Hein J.R., Yeh H.W., Gunn S.H., Sliter W.V., Benninger L.M., Wang C.H. Two major Cenozoic episodes of phosphogenesis recorded in equatorial Pacific seamount deposits // Paleoceanography, 1993, v. 8, p. 293—311.

Hein J.R., Zielinski S.E., Staudigel H. Composition of Co-rich ferromanganese crusts and substrate rocks from the NW Marshall Islands and International Waters to the North, Tunes 6 Cruise. Open File Report 97-482. Department of the Interior U.S. Geological Survey, 1997, 65 p.

Hein J.R., Koschinsky A., McInture B.R. Mercury- and silver-rich ferromanganese oxides, Southern California Borderland: deposit model and environmental implications // Econ. Geol., 2005, v. 100, p. 1151—1168.

Hein J.R., Mizell K., Koschinsky A., Conrad T.A. Deep-ocean mineral deposits as a source of critical metals for high- and green-technology applications: Comparison with land-based resources // Ore Geol. Rev., 2013, v. 51, p. 1—14.

Hogg N.G. On the stratified Taylor column // J. Fluid Mech., 1973, v. 58, № 3, p. 517—537.

Horner T.J., Schönbacher M., Rehkämper M., Nielsen S.G., Williams H., Halliday A.N., Xue Z.,

Hein J.R. Ferromanganese crusts as archives of deep water Cd isotope compositions // Geochem. Geophys. Geosyst., 2010, v. 11, p. 1—10.

Ito T., Komuro K. Paleoceanographic setting and preservation of buried manganese deposits in DSDP/ODP cores // Res. Geol., 2006, v. 50, p. 457—470.

Kennett J.P., McBirney A.R., Thunell R.C. Episodes of Cenozoic volcanism in the circum-Pacific region // J. Volcanol. Geotherm. Res., 1977, v. 2, p. 145—163.

Kieber R.J., Parler N.E., Skrabal S.A., Willey J.D. Speciation and photochemistry of mercury in rainwater // J. Atmos. Chem., 2008, v. 60, p. 153—168.

Kita I., Kojima M., Hasegawa H., Chiyonobu Sh., Sato I. Mercury content as a new indicator of ocean stratification and primary productivity in Quaternary sediments off Bahama Bank in the Caribbean Sea // Quat. Res., 2013, v. 80, p. 606—613.

Koppers A.A.P., Staudigel H., Pringle M.S., Wijbrans J.R. Shortlived and discontinuous intraplate volcanism in the South Pacific: Hot spots or extensional volcanism? // Geochem. Geophys. Geosyst., 2003, v. 4, p. 1—49.

- Koschinsky A., Hein J.R.** Acquisition of elements from seawater by ferromanganese crusts: Solid phase associations and seawater speciation // *Marine Geol.*, 2003, v. 198, p. 331—351.
- Koschinsky A., Halbach P., Hein J.R., Mangini A.** Ferromanganese crusts as indicators for paleoceanographic events in the NE Atlantic // *Geol. Rundsch.*, 1996, v. 85, p. 567—576.
- Krabbenhoft D.P., Sunderland E.M.** Global change and mercury // *Science*, 2013, v. 341, p. 1457—1458.
- Laurier F.J.G., Mason R.P., Gill G.A., Whalin L.** Mercury distributions in the North Pacific Ocean - 20 years of observations // *Marine Chem.*, 2004, v. 90, p. 3—19.
- Leopold K., Foulkes M., Worsfold P.** Methods for the determination and speciation of mercury in natural waters. A review // *Anal. Chim. Acta*, 2010, v. 663, p. 127—138.
- Manheim F.T., Lane-Bostwick C.M.** Cobalt in ferromanganese crusts as a monitor of hydrothermal discharge on the Pacific seafloor // *Nature*, 1988, v. 335, p. 59—62.
- Mason R.P., Fitzgerald W.F.** The distribution and biogeochemical cycling of mercury in the equatorial Pacific Ocean // *Deep-Sea Research I*, 1993, v. 40, p. 1897—1924.
- Mason R.P., Fitzgerald W.F.** Sources, sinks and biogeochemical cycling mercury in the ocean // *Global and regional mercury cycles: Sources, fluxes and mass balances*. Kluwer Academic Publishers. 1996, p. 249—272.
- Mason R.P., Fitzgerald W.F., More F.M.M.** The biogeochemical cycling of elemental mercury: Anthropogenic influences // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1994, v. 58, p. 3191—3198.
- McLennan S.M.** Rare earth elements in sedimentary rocks: influence of provenance and sedimentary processes / Eds. B.R. Lipin, G.A. McKay // *Geochemistry and Mineralogy of the Rare Earth Elements*. *Rev. Mineral.*, 1989, v. 21, p. 169—200.
- Nielsen S.G., Mar-Gerrison S., Gannoun A., LaRowe D., Klemm V., Halliday A.N., Burton K.W., Hein J.R.** Thallium isotope evidence for a permanent increase in marine organic carbon export in the early Eocene // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2009, v. 278, p. 297—307.
- Rea D.K., Basov L.A., Scholl D.W., Allan J.F.** *Proceedings ODP, Sci. Results*. 1995, v. 145. College Station, TX (Ocean Drilling Program). 690 p.
- Ren X., Glasby G. P., Liu X., Shi J., Yin J.** Fine-scale compositional variations in a Co-rich Mn crust from the Marcus-Wake Seamount cluster in the western Pacific based on electron microprobe analysis (EMPA) // *Marine Geophys. Res.*, 2007, v. 28, p. 165—182.
- Selin N.E.** Global biogeochemical cycle of mercury: A review // *Annu. Rev. Environ. Resour.*, 2009, v. 34, p. 43—63.
- Sonke J.E., Heimbürger L.E.** Mercury in flux // *Nature Geosci.*, 2012, v. 5, p. 447—448.
- Stein E.D., Cohen Y., Winer A.M.** Environmental distribution and transformation of mercury compounds // *Crit. Rev. Env. Sci. Technol.*, 1996, v. 26, p. 1—43.
- Toth J.R.** Deposition of submarine crusts rich in manganese and iron // *Geol. Soc. Am. Bull.*, 1980, v. 91, p. 44—54.
- Tseng C.M., Lamborg C.H., Hsu S.C.** A unique seasonal pattern in dissolved elemental mercury in the South China Sea, a tropical and monsoon-dominated marginal sea // *Geophys. Res. Lett.*, 2013, v. 40, p. 167—172.
- Van de Fliedrt T., Frank M., Halliday A.N., Hein J.R., Hattendorf B., Günther D., Kubik P.W.** Lead isotopes in North Pacific deep water — implications for past changes in input sources and circulation patterns // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2003, v. 209, p. 149—164.
- Van de Fliedrt T., Frank M., Lee D.-C., Halliday A.N., Reynolds B.C., Hein J.R.** New constraints on the sources and behavior of neodymium and hafnium in seawater from Pacific Ocean ferromanganese crusts // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2004, v. 68, № 19, p. 3827—3843.
- Usui A., Graham I.J., Ditchburn R.G., Zondervan A., Shibasaki H., Hishida H.** Growth history and formation environments of ferromanganese deposits on the Philippine Sea Plate, northwest Pacific Ocean // *Island Arc*, 2007, v. 16, p. 420—430.