

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РТУТИ И СКОРОСТЬ ЕЕ НАКОПЛЕНИЯ В ВЕРХНЕЧЕТВЕРТИЧНЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ КОТЛОВИНЫ ДЕРЮГИНА ОХОТСКОГО МОРЯ

© 2007 г. А. С. Астахов*, К. Валлманн**, М. В. Иванов*, Г. М. Колесов***, В. В. Саттарова*

*Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева ДВО РАН
690041 Владивосток, ул. Балтийская, 43;
e-mail: astakhov@poi.dvo.ru

**Институт морских наук им. Лейбница,
Д-24148 Киль, Вишодиттрассе, 1–3, Германия
e-mail: kwallmann@ifm-mar.de

***Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН
119991 Москва, ул. Косыгина, 19;
e-mail: drkolesov@mail.ru

Поступила в редакцию после доработки 25.07.2005 г.

Изучены распределение ртути и некоторые минералого-геохимические особенности состава донных отложений до глубины 10 м в котловине Дерюгина. Выявлена приуроченность повышенных и аномальных содержаний ртути в голоценовых отложениях к спрединговой рифтогенной структуре и отдельным флюидным источникам в ее пределах. Установленные содержания ртути в осадках связаны с ее поступлением из газовых и низкотемпературных гидротермальных источников и с благоприятными океанологическими условиями в голоцене. Выделены два основных способа формирования повышенных и аномальных содержаний ртути: инфильтрационный (в местах поступления гидротермальных или газовых флюидов из осадочного чехла) и плюмовый (связанный с осаждением ртути из водных плюмов со специфическими гидрохимическими условиями, формирующимися над эндогенными источниками). Инфильтрационные аномалии ртути выявлены в районе газового источника на склоне северо-восточной части Сахалина, где ее повышенные содержания связаны, в основном, со скоплением поднимающихся газов под слоем газогидратов и ртуть при этом ассоциирует только с селеном, и в районе предполагаемых эпизодически действующих низкотемпературных гидротермальных источников в центральной части котловины Дерюгина; в ней сформированы массивные баритовые постройки, гидротермальные железомарганцевые корки и имеются аномальные содержания Mn, Ba, Zn, Ni в осадках.

Изучение распределения ртути в морских экосистемах – весьма актуальная задача, определяемая значимостью ртути как индикатора поступления эндогенных флюидов и поискового критерия на рудные и углеводородные залежи, так и опасного и глобального загрязнителя окружающей среды. Сложность решения этой задачи определяется высокой миграционной способностью ртути и наличием природных и антропогенных источников поступления. Считается, что основная часть ртути (до 90% [1]) поступает в океаны и донные осадки из атмосферы; туда же ртуть может привноситься из антропогенных и природных источников. Антропогенная составляющая баланса ртути в атмосфере и ее территориальные и временные вариации изучены достаточно детально [2]. Природная же составляющая в атмосфере оценена качественно, а общий баланс ртути в океане (учитывающий ее потоки со дна) отсутствует.

Анализ повышенных концентраций ртути природного происхождения в геологических образованиях показал, что и рудные концентрации (связанные с месторождениями различного вещественного состава), и нерудные (имеющие лишь геохимическое значение) приурочены к подвижным поясам мантийного заложения в пределах континентальных и океанических блоков земной коры [3]. Считается, что ртуть в большинстве рудных и газовых месторождений имеет мантийное происхождение, а ртутные пояса приурочены к зонам глубинных разломов. Природные геохимические циклы ртути определяются преобладающим выносом ее паров и растворов различных соединений по разломам и флюидопроводящим каналам в составе газовых и водных флюидов из вулканов, при дефлюидизации углеводородных и угольных месторождений, из зон гипергенеза сульфидных месторождений. Это давно используется при ртутнометрических поисках рудных и

нефтегазовых месторождений на суше по литохимическим, гидрохимическим и атмосферическим ореолам рассеяния [4].

Подобные закономерности концентрирования ртути выявлены и в активных структурах мантийного заложения в океанах. Ртутоносность сульфидных руд и вмещающих осадков проявлена как в пределах срединноокеанических хребтов [3, 5], так и в окраинноморских спрединговых зонах [6]. Формирование аномальных и повышенных содержаний ртути в донных осадках морских бассейнов с незначительным антропогенным загрязнением определяется, главным образом поступлением ее из земной коры и осаждением вблизи гидротермальных источников [4, 6]. При этом существенное значение имеет характер гидротермальных источников, тип вмещающих отложений, наличие постседиментационных изменений. Установлено, что повышенные концентрации ртути могут формироваться как при прохождении флюидов сквозь осадочную толщу (инфильтрационные), так и при осаждении из водных плюмов, формирующихся над эндогенными источниками (плюмовые) [5].

По аналогии с методиками ртутнометрических поисковых работ на суше и по имеющимся сведениям распределения ртути в морских сульфидных рудах и металлоносных осадках, иногда предлагается использовать в качестве поискового критерия подводных гидротермальных источников (с которыми часто ассоциируют сульфидные руды и металлоносные осадки) обогащение ртутью донных осадков и минералов [7]. Однако прямое перенесение методик ртутнометрических поисков применяемых на суше к морским условиям, невозможно из-за наличия осадочного чехла, ограничивающего эмиссию ртути от эндогенных источников и рудных залежей, и водной толщи, в которую поступают гидротермальные флюиды. В зависимости от конкретных седиментологических и океанологических условий эти факторы могут существенно изменить локализацию и интенсивность литохимических ореолов рассеивания ртути над эндогенными источниками и рудными залежами. Кроме того, в отличие от других металлов, участвующих в гидротермальном процессе (Fe, Mn, Ni, Cu, Zn) и используемых при геохимических поисках, для ртути характерна миграция в составе газов, поведение которых при поступлении в придонные воды иное, чем у водных флюидов.

Это предположение необходимо более детально исследовать путем изучения литохимических ореолов рассеяния ртути над субмаринными флюидными источниками в современных рифтогенных зонах. С этой целью мы изучали распределение ртути и ряда других рудных элементов и минералого-геохимические особенности верхнечетвертичных отложений котловины Дерюгина

Охотского моря – одного из наиболее изученных в настоящее время окраинноморских рифтогенных бассейнов.

В пределах этой котловины, которую почти все исследователи относят к зоне позднекайнозойской рифтогенной деструкции земной коры [7, 8], выделяются две основные тектонические системы: Дерюгинская спрединговая рифтогенная система (ДСРС, [8]; рифтогенный прогиб, [7]) с мощностью осадочного чехла до 10–13 км и Центрально-Охотская трансензионная рифтогенная система (ЦОТРС [8], рифтогенный грабен [7]). В осевой и западной частях ДСРС (рис. 1) известны многочисленные газовые источники, определяющие сероводородное заражение осадков, интенсивное накопление молибдена и некоторых других микроэлементов [9], а также интенсивные диагенетические изменения осадков с цементацией их газогидратами, карбонатами и обогащением аморфными сульфидами железа [10, 11]. Восточнее системы ДСРС, уже в пределах ЦОТРС, отмечены максимальный для Охотского моря тепловой поток [12], сложнорасчлененный рельеф акустического фундамента с преобладанием линейных структур юго-восточного простирания и выходами его на поверхность дна, и выявлены массивное баритовое оруденение голоценового возраста [12, 13], гидротермальные железомарганцевые корки [14] и аномально высокие для Охотского моря уровни содержания и скорости накопления марганца и некоторых микроэлементов (Ba, Zn, Ni) как в окисленных, так и в восстановленных осадках [9, 15, 16].

Прямые наблюдения эндогенных источников в центральной части котловины Дерюгина отсутствуют, имеются лишь косвенные признаки эндогенной активности – повышенный тепловой поток, аномалии метана в придонной воде, некоторые геофизические данные [13, 17, 18]. В этой зоне предполагается возможность поступления как газовых, так и водных металлонесущих флюидов двух типов: элизионных, из осадочных толщ Дерюгинского прогиба, и постмагматических от внутрипластовых интрузий [9, 12, 13, 18].

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В работе использованы колонки донных осадков, отобранные гравитационными трубками и малтикороером в рейсах на НИС “Академик Несмеянов” (1993 г.) “Академик Лаврентьев” (1996, 1997 и 2002 г.г.) [11, 13, 19] и ГС “Маршал Геловани” (1999 г.) [17] (рис. 1). Отбор колонок, первичные исследования, включающие измерение физико-механических параметров осадков, их влажности, магнитной восприимчивости, цвета, а также описание и опробование выполняли по стандартным методикам [11, 17, 19]. Пробы для определения ртути отбирали в полиэтиленовые пакеты,

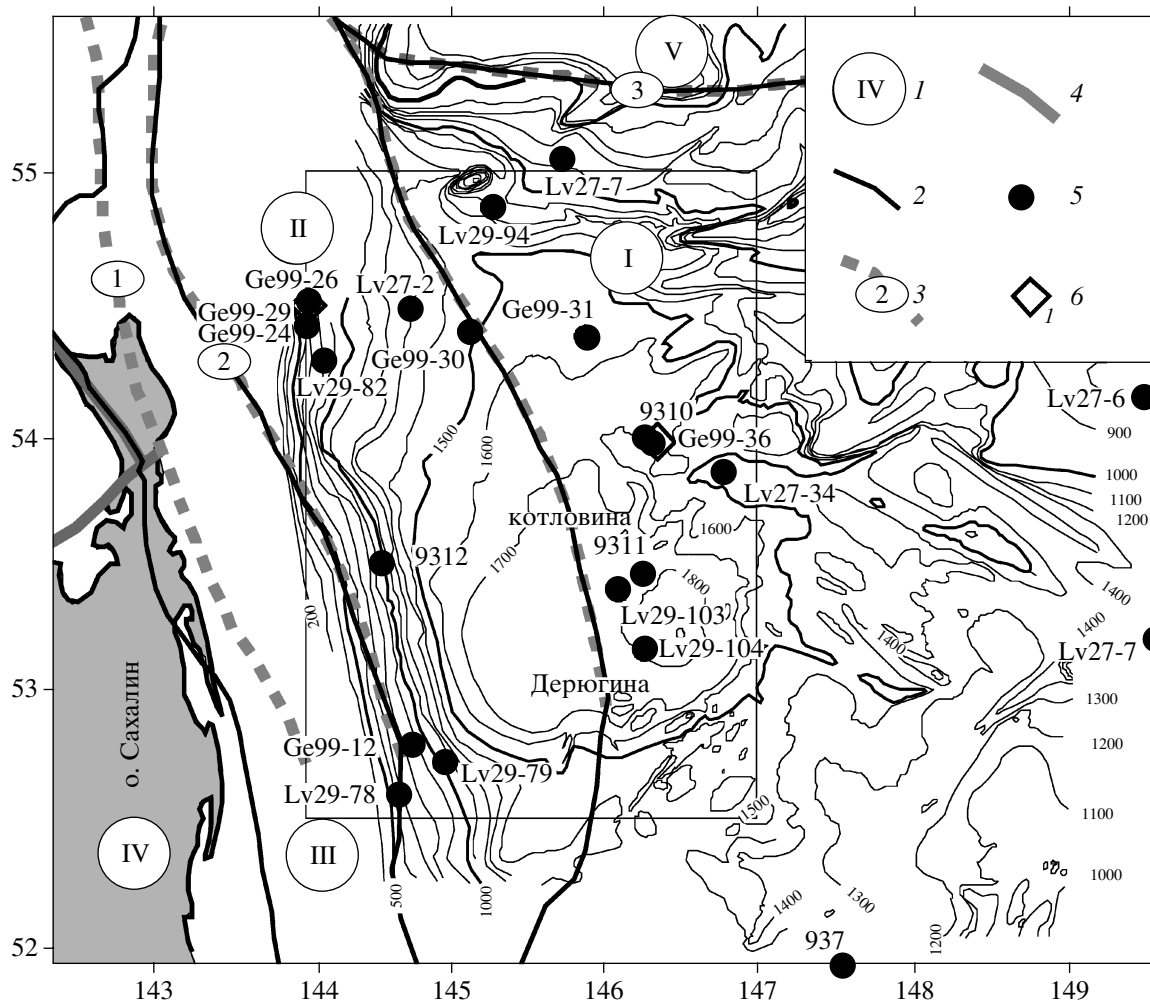


Рис. 1. Станции отбора колонок донных осадков и некоторые элементы структурного районирования котловины Дерюгина и Северного Сахалина.

Рельеф дна приведен по данным [17]. Прямоугольником выделен фрагмент, приведенный на рис. 3.

1 – структурно-тектонические зоны [8]: I – Центрально-Охотская система, II – Дерюгинская спрединговая рифтогенная система, III – Хоккайдо-Сахалинская складчатая кайнозойская система, IV – Северо-Сахалинский бассейн; 2 – границы структур; 3 – шовные зоны (1 – Восточно-Сахалинская, 2 – Западно-Дерюгинская, 3 – Кашеваровская); 4 – основные разломы; 5 – станции отбора колонок осадков; 6 – местоположение известных эндогенных источников: 1 – “Факел Обжирова”, 2 – “Баритовые горы”.

герметически упаковывали и хранили до проведения анализа во влажном состоянии. Перед анализом их высушивали при комнатной температуре до воздушно сухого состояния и измельчали растиранием в агатовой ступке. Часть проб (колонка LV28-34-3) отбирали из кернов, хранившихся в пластиковых контейнерах в сухом состоянии.

Содержание ртути определяли атомно-абсорбционным методом на анализаторе РА-915+ с пиролитической приставкой РП-91С (производитель ООО Люмэкс, Санкт-Петербург). Анализ выполняли без предварительной пробоподготовки по стандартной методике; использовали стандартные образцы состава ГСО 7263-96 и ГСО 7183-95. Для его управления и оперативной обра-

ботки результатов анализа анализатор совмещали с компьютером.

Определение Al, Ti, Fe, Mn и микроэлементов в осадках выполняли методами атомной абсорбции [20, 21] на приборе “Hitachi Limited” (модель 180-5) с пламенным атомизатором, атомной эмиссией [22] на спектрально-аналитическом комплексе PLASMAQUANT 110 ДВГИ ДВО РАН и инструментального нейтронно-активационного анализатора [23] с использованием многоканального анализатора импульсов и высокоразрешающего полупроводникового детектора.

Органический углерод (часть образцов) и общую серу определяли хроматографически на анализаторе CARLO ERBA NA-1500 без предвари-

тельного разложения образца. Анализ основан на мгновенном окислении компонентов в кислороде при температуре 1050°C, переносе продуктов сжигания в потоке гелия с концентрированием (при 650°C) на медном катализаторе в оловянном или серебряном контейнерах. Основная часть определений органического углерода выполнена по методу Тюрина в модификации Цинао [24]. Содержание карбоната кальция и аморфного кремнезема были определены по стандартным методам для отдельных колонок [9]. Из-за широкого проявления диагенетических процессов в осадках котловины Дерюгина эти параметры не всегда можно использовать в качестве критерия содержания биогенных кремнезема и карбоната. Поэтому в работе в большей мере использовали результаты определения биогенных кремнистых и карбонатных остатков при изучении микроскопических препаратов.

Возраст отложений (вскрытых колонками) принят по ранее опубликованным результатам датирования различными методами (табл. 1). Физико-механические свойства осадков определяли по методике [19]. Состав проб устанавливали путем изготовления и изучения микроскопических препаратов с полуколичественным определением основных осадкообразующих компонентов [9].

Статистическую и графическую обработку результатов исследований проводили с использованием пакета программ STATGRAPH, EXCEL. Карты распределения элементов и скоростей накопления строили в пакете SURFER-8 с интерполяцией по методу "kriging".

СОСТАВ И СТРАТИГРАФИЯ ВЕРХНЕЧЕТВЕРТИЧНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ

Состав и стратиграфия верхнечетвертичных отложений котловины Дерюгина являются типичными для Охотского моря; поэтому для большинства колонок может быть проведена достаточно надежная литостратиграфическая корреляция с хорошо изученными и датированными колонками на основании комплекса литологических, физических и геохимических характеристик осадков [11, 17, 19]. Во многих колонках вскрыты лишь отложения 2 и 1 изотопно-кислородных стадий (ИКС). Отложения 2 ИКС с возрастом 24–12.4 тыс. лет представлены терригенными пелитами и алевроитами с прослоями турбидитов (рис. 2). В колонках LV29-103 и LV29-104 эти отложения включают мощные пачки однородных неслоистых пелитов. Осадки нижней части этой пачки имеют черный цвет за счет аморфных сульфидов железа (гидротроиллит). При контакте с воздухом они окисляются и приобретают оливково-серый цвет, подобный верхней части пачки. Иных существенных различий между этими двумя типа-

ми осадков не отмечено. В районе "Баритовых гор" в колонках 9310 и Ge99-36 отложения 1 ИКС отсутствуют и вскрыты осадки 2 и 3 ИКС [17, 25].

Отложения 1 ИКС с возрастом менее 12.4 тыс. лет представлены диатомовыми и терригенными пелитами голоценового и позднеплейстоценового (позднеледниковых событий позднего дриаса и беллинг-аллереда) возраста с высоким содержанием биогенных компонентов. По соотношению биогенных элементов, вариациям физических свойств и литологических характеристик осадки 1 ИКС могут быть подразделены на три литостратиграфических горизонта [26] – диатомовый, переходный и фораминиферовый с несколькими характерными литологическими реперами. Диатомовый горизонт (0–6 тыс. лет) отличается высоким содержанием биогенного кремнезема, что фиксируется как в распределении аморфного кремнезема и величине отношения Si/Al, так и по микроскопическим оценкам содержания остатков диатомей [9, 26]. Осадки переходного горизонта (6–8 тыс. лет) также содержат остатки диатомей, количество которых уменьшается к основанию горизонта. Фораминиферовый горизонт (8–12.4 тыс. лет), при низком содержании остатков диатомей, отличается повышенным содержанием карбоната кальция и органического углерода в осадках [9, 26]. Он включает горизонт верхнего дриаса с низким содержанием биогенного материала, подобный осадкам 2 ИКС [9].

Для последующих построений отложения 1 ИКС подразделяли на два литостратиграфических горизонта. Горизонт Ia (табл. 1) с возрастом 0–8 тыс. лет соответствует выделенным ранее кремнистому и переходному биогенным литостратиграфическим горизонтам: его нижняя граница выделялась (снизу вверх) по уменьшению содержания органического углерода, карбоната кальция и значений магнитной восприимчивости, а также увеличению содержания биогенного кремнезема. Горизонт Ib с возрастом 12.4–8 тыс. лет соответствует фораминиферовому биогенному горизонту [9, 26]. Его подошва – граница – 2 и 1 ИКС при литостратиграфическом расчленении выделялась по увеличению содержания биогенного карбоната, органического углерода, а также на основании специфического чередования слоев осадков с различным цветом и вещественным составом, обусловленным включением слоев, соответствующих событиям беллинг-аллеред и поздний дриас.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ данных распределения ртути в поверхностных осадках (рис. 3, табл. 2) позволяет выделить два района с ее повышенными содержаниями – центральная часть котловины и участок в основании материкового склона о. Сахалин, при-

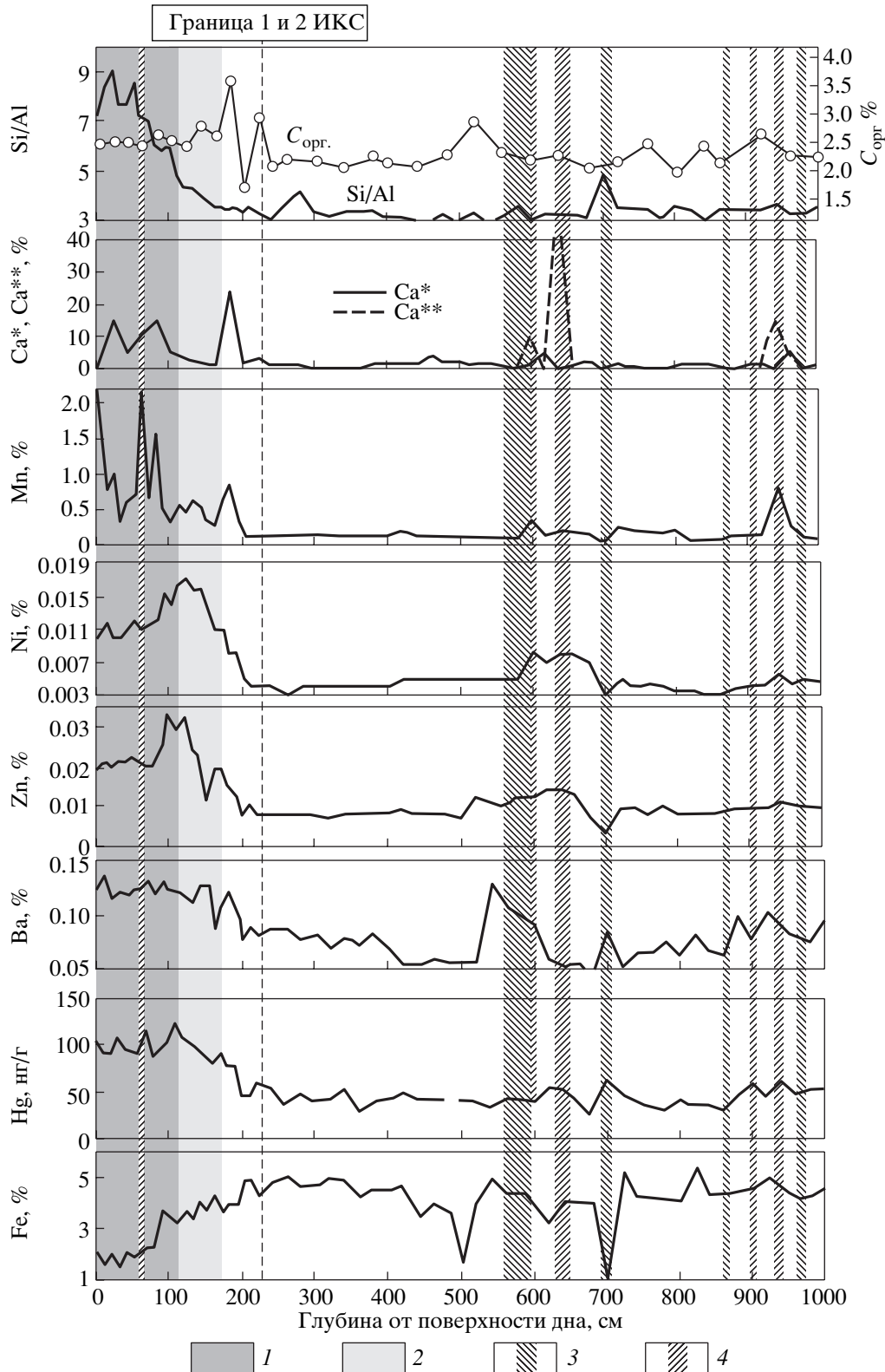


Рис. 2. Содержание ртути, биогенных компонентов и некоторых рудных элементов в осадках колонки Ge99-31-4. Содержания элементов представлены по данным атомно-абсорбционного анализа; Ca* и Ca** – содержание карбонатов по результатам анализа микроскопических препаратов: Ca* – биогенного, Ca** – аутигенного. 1–2–диатомовые илы: 1 – кремнистые, 2 – слабокремнистые; 3 – песчаные прослои турбидитов; 4 – горизонты с карбонатными конкрециями или цементация осадков карбонатом.

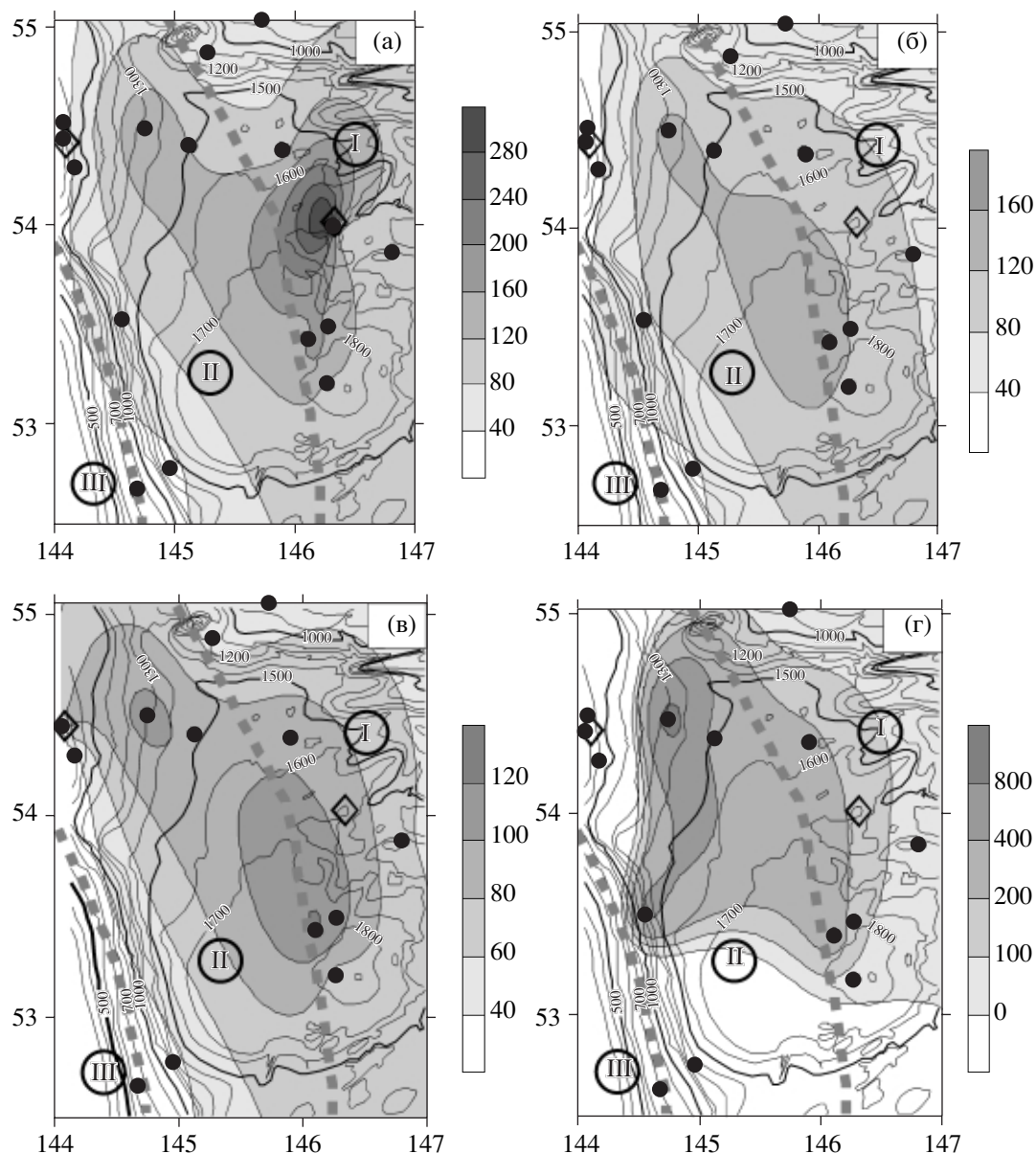


Рис. 3. Карты содержаний и скоростей накопления избыточных масс ртути в котловине Дерюгина.

(а, б, в – содержания ртути (нг/г): а – поверхностные осадки, б – средние для осадков с возрастом 0–8 тыс. лет, в – средние для осадков с возрастом 0–12.4 тыс. лет; г – скорости накопления “избыточной” ртути за период 0–8 тыс. лет. Остальные усл. обозн. см. рис. 1.)

мыкающий с востока к району с известными метановыми источниками [13]. В центральной части котловины аномальные содержания ртути в осадках также отмечены вблизи известных метановых источников в районе Баритовых гор [18], где предполагается кроме того ее эпизодическое поступление по разломам водных барийнесущих флюидов, подобное грязевому вулканизму [12, 17].

Распределение ртути в колонках донных осадков имеет несколько типов. В верхней части материкового склона о. Сахалин большинство колонок, сложенных диатомовыми илами имеет

очень низкие и равномерные содержания по всему разрезу (рис. 4). При этом изменения в вещественном составе осадков, наличие газогидратов (рис. 4), карбонатной минерализации и слоев диагенетических изменений, не сказываются существенным образом на содержаниях ртути. Ее средние содержания, равные 15–25 нг/г, близки отмеченным [27] в качестве фоновых (11 нг/г) для осадков Охотского моря. Исключение составляет колонка Ge99-29-3, в нижней части которой выявлены резко изменчивые и аномальные содержания. Максимальные концентрации ртути харак-

Таблица 1. Координаты и глубина отбора колонок донных осадков, скорости осадконакопления (СО), абсолютные массы (АМ)

Номера станций	Глубина моря, м	Координаты				Глубина залегания нижней границы горизонта*, см		Плотность сухого осадка по горизонтам, г/см ³			Скорость осадконакопления по горизонтам, абс. массы						Метод стратиграфического расчленения***, лит. источник
		широта, сев.		долгота, вост.		Ia	Ib	Ia	Ib	I	СО, см/тыс.лет			АМ г/см ² , тыс.лет			
		град.	минуты	град.	минуты						Ia	Ib	I	Ia	Ib	I	
937	1350	52	1.50	147	32.80	85	104	0.27	0.48	0.34	10.6	4.2	8.3	2.9	2.0	2.8	м, л [16]
9310	1505	54	0.7	146	17.0	–	3	–	–	–	–	–	–	–	–	–	м, л
9311	1740	53	30.0	146	15.8	48	65	0.31**	0.46**	0.42**	6.0	3.8	5.2	2.8	1.7	2.2	м, л
9312	1010	53	32.30	144	33.70	>680	–	0.50	–	0.50	>85	–	–	>42	–	–	м, л [16]
Ge99-12-4	880	52	51.46	144	45.58	810	>824	0.44	0.50	0.45	103.0	–	>66	45.3	–	>30	м, л [17]
Ge99-24-2	700	54	26.662	144	4.517	310	>360	0.44**	0.50**	0.45**	38.7	–	>29	24.5	–	>13	»
Ge99-26-2	700	54	31.176	144	5.276	>582	–	0.44**	–	–	>73	–	–	>32	–	–	»
Ge99-29-2	700	54	26.780	144	4.860	>26	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	»
Ge99-29-3	700	54	26.784	144	4.765	310	>350	0.56	–	0.56	43.7	–	>43.7	24.5	–	>24.5	»
Ge99-30-3	1480	54	24.576	145	7.811	120	290	0.37	0.46	0.42	15.0	37.8	23.2	5.6	17.4	9.7	»
Ge99-31-2	1600	54	23.699	145	52.917	>44	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	»
Ge99-31-4	1600	54	23.492	145	54.149	105	196	0.53	0.63	0.58	13.1	20.2	15.7	7.0	12.7	9.1	»
Ge99-36-1	1520	53	59.474	146	19.369	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	»
Lv27-2-4	1305	54	30.15	144	45.14	330	585	0.34	0.50	0.38	41.2	56.7	46.8	14.0	28.4	17.8	и, п, м, л [16]
Lv27-4-4	857	55	3.54	145	44.16	–	11	0.84	0.84	0.84	0.9	0.9	0.9	0.8	0.8	0.8	м, л [19]
Lv27-6-4	868	54	9.87	149	30.33	30	170	0.63	0.71	0.67	3.7	31.1	13.6	2.4	22.1	9.1	»
Lv27-7-4	1140	53	15.27	149	35.73	10	65	0.63	0.71	0.67	1.2	12.2	5.2	0.8	8.7	3.5	»
Lv28-34-2	1431	53	52.971	146	47.499	55	110	0.31**	0.46**	0.42**	6.9	12.2	8.8	2.1	5.6	3.7	м, л [13]
Lv29-78-2	655	52	40.244	144	41.187	460	>780	0.53	0.57	0.55	57.5	–	>62	30.5	–	>34	м, л [17]
Lv29-79-2	1102	52	47.477	144	57.900	590	>800	0.47	0.53**	0.50**	73.7	–	>64	34.7	–	>32	»
Lv29-82-1	795	54	18.15	144	10.80	540	>790	0.53*	0.53**	0.53**	67.5	–	>55.6	35.8	–	>29.5	»
Lv29-94-2	1142	54	52.82	145	16.55	–	12	–	–	0.71**	–	–	1.0	–	–	0.7	»
Lv29-103-1	1746	53	26.627	146	5.344	>45	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	»
Lv29-103-2	1746	53	26.15	146	6.05	75	155	0.31	0.46	0.42	9.4	17.8	12.4	2.9	8.2	5.2	»
Lv29-104-2	1758	53	12.850	146	15.642	40	90	0.31**	0.46**	0.42**	5.0	11.1	7.2	1.5	5.1	3.0	»

Примечание. Прочерк – данные отсутствуют;

* Ia – 0–8 тыс. лет, Ib – 8–12.4 тыс. лет, I – 0–12.4 тыс. лет;

** Среднее значение для данного типа осадков [16];

*** и – изотопно-кислородный, м – палеомагнитный, п – микропалеонтологический, л – литостратиграфический.

Таблица 2. Содержание ртути и скорость ее накопления в колонках из котловины Дерюгина

Номера колонок	Содержание ртути, нг/г*					Скорость накопления “избыточной” ртути, нг/см ² тыс. лет за период	
	Поверхность дна	Среднее по колонке	Горизонт Ia	Горизонт Ib	Горизонт I	0–8	0–12.4
937	132	88	113	70	104	138	110
9310	371	256	–	–	–	–	–
9311	150	59	114	100	111	135	100
9312	67	76	76	–	76	>480	–
Ge99-12-4	55	88	–	–	–	–	–
Ge99-24-2	17	14	14	16.5	15	–868	<–650
Ge99-26-2	26	23	23	–	–	<–1340	–
Ge99-29-3	74	88	76	271	88	277	>320
Ge99-29-2	69	28	28	–	–	–	–
Ge99-30-3	118	65	116	84	97	284	307
Ge99-31-2	98	109	109	–	–	–	–
Ge99-31-4	106	56	97	93	96	225	279
Ge99-36-1	100	98	–	–	–	–	–
Lv27-2-4	158	109	135	70	109	980	783
Lv27-4-4	48	48	48	48	48	–14	–14
Lv27-6-4	49	34	41	19	34	–58	–285
Lv27-7-4	50	71	50	50	50	–52	–228
Lv28-34-2	104	50	78	39	63	29	–9
Lv29-78-2	20	21	19	24	21	–1402	<–1510
Lv29-79-2	31	35	34	38	35	–1075	<–960
Lv29-82-1	45	32	31	34	32	–1217	<–976
Lv29-94-2	51	44	–	–	51	–10	–10
Lv29-103-1	140	133	–	–	–	–	–
Lv29-103-2	197	65	168	96	123	300	301
Lv29-104-2	114	38	104	50	72	58	20

* Прочерк – величина не определена.

терны для осадков, залегающих под слоем газогидратов, хотя ее очень высокие содержания отмечены также в некоторых горизонтах выше. В целом, вся колонка отличается более высокими содержаниями ртути, по сравнению с колонками, отобранными невдалеке.

В центральной части котловины почти повсеместно отмечается значительное увеличение содержания в голоценовых отложениях и особенно в диатомовых илах верхнего горизонта с возрастом до 6–8 тыс. лет (рис. 2, 4). Средние содержания ртути в этих горизонтах изменяются весьма значительно (рис. 3б, в). Так же как и для поверхностных осадков выделяются две зоны с высокими содержаниями – в восточной и западной частях. В нижележащих верхнеплейстоценовых отложениях содержания ртути значительно ниже и

отличаются относительно малой изменчивостью при средних ее содержаниях 35–40 нг/г (рис. 4). В некоторых колонках в верхнеплейстоценовых отложениях отмечаются существенные вариации содержания ртути, обусловленные, вероятно, различиями в вещественном составе осадков, например, включениями песчаных прослоев турбидитов (рис. 2).

Повышенные и аномальные содержания ртути в верхнеплейстоценовых отложениях характерны только для колонок Ge99-36-1 и 9310 из района Баритовых гор. В них голоценовые осадки отсутствуют. Верхнеплейстоценовые отложения, относимые к 2- и 3-ей изотопно-кислородным стадиям, отличаются резко изменчивыми и повышенными (в колонке Ge99-36-1) или аномальными (в колонке 9310) содержаниями ртути (рис. 4). Осадки из этих двух колонок отличаются наличием

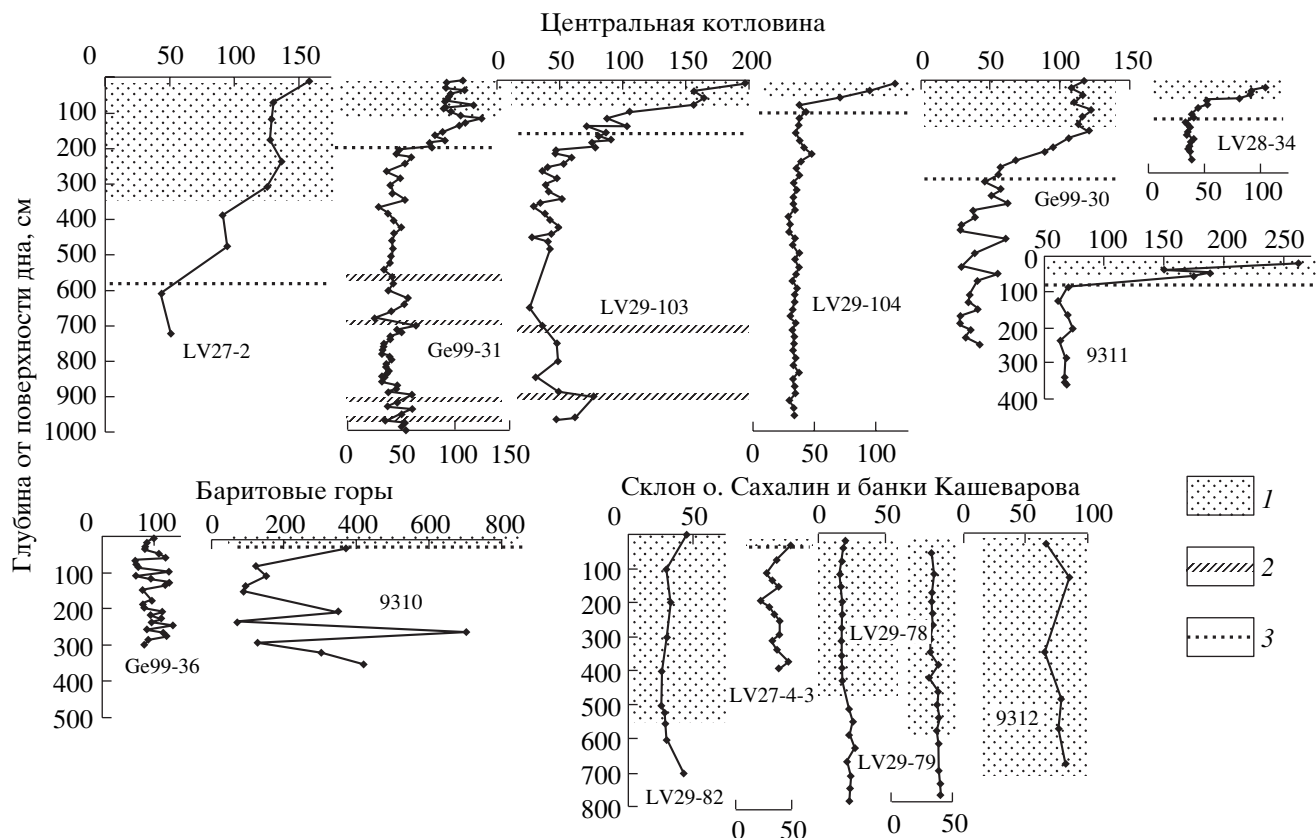


Рис. 4. Распределение ртути (нг/г) по колонкам донных осадков трех районов и элементы литостратиграфического расчленения.

1 – диатомовые кремнистые и слабокремнистые илы горизонта Ia (0–8 тыс.лет); 2 – песчаные турбидитные прослои; 3 – граница 1 и 2 изотопно-кислородных стадий.

ем аутигенной баритовой и карбонатной минерализации, причем в колонке 9310 она проявлена более интенсивно [25].

Для оценки характера распределения ртути в осадках проведена оценка частоты “встречаемости” ее содержаний в голоценовых и верхнеплейстоценовых отложениях по ранее предложенной методике [9]. Полученная частотная кривая позволяет выделить серию проб с близкими содержаниями ртути в интервале 30–100 нг/г (среднее значение 65 нг/г), включающую около 65% анализов, принимаемую в дальнейших построениях в качестве фоновой. Эта величина близка к содержаниям 10–110 нг/г, установленным для Охотского моря [3], и среднему значению для осадков прикурильской части Охотского моря, но значительно больше локального фонового уровня (11 нг/г) для осадков Сахалинского шельфа по данным [27] и, например, средней величины для осадков Балтийского моря (20 нг/г) и для красных глубоководных глин (25 нг/г) западной части Тихого океана [6].

Скорость накопления “избыточных” масс ртути (S , г/см² в тыс.лет) для голоцена или его отдельных этапов рассчитывали, исходя из пред-

ставленных в табл. 1 данных по скоростям осадконакопления и средним содержаниям (табл.2) по формуле:

$$S = (C - C_f) \times R_m / 100,$$

где R_m – абсолютные массы (г/см² тыс. лет), C – среднее содержание ртути (в нг/г), C_f – среднее фоновое содержание ртути, равное 65 нг/г.

Построенная карта скоростей накопления ртути (рис. 3г) в общем виде отражает особенности ее распределения в осадках, выявленные при анализе карт содержаний (рис. 3 а-в). В отличие от средних содержаний ртути максимальные скорости накопления ее избыточных масс за последние 8 тыс. лет сдвинуты в западную часть котловины.

Из приведенные данных по распределению ртути и расчета скоростей накопления ее “избыточных” масс более просто можно интерпретировать появление аномальных и резко контрастных содержаний ртути в колонках Ge99-29-3 и 9310. Эти колонки отобраны в районах с известной эндогенной активностью, которая фиксируется как акустическими аномалиями в водной толще и повышенными содержаниями метана в придонных

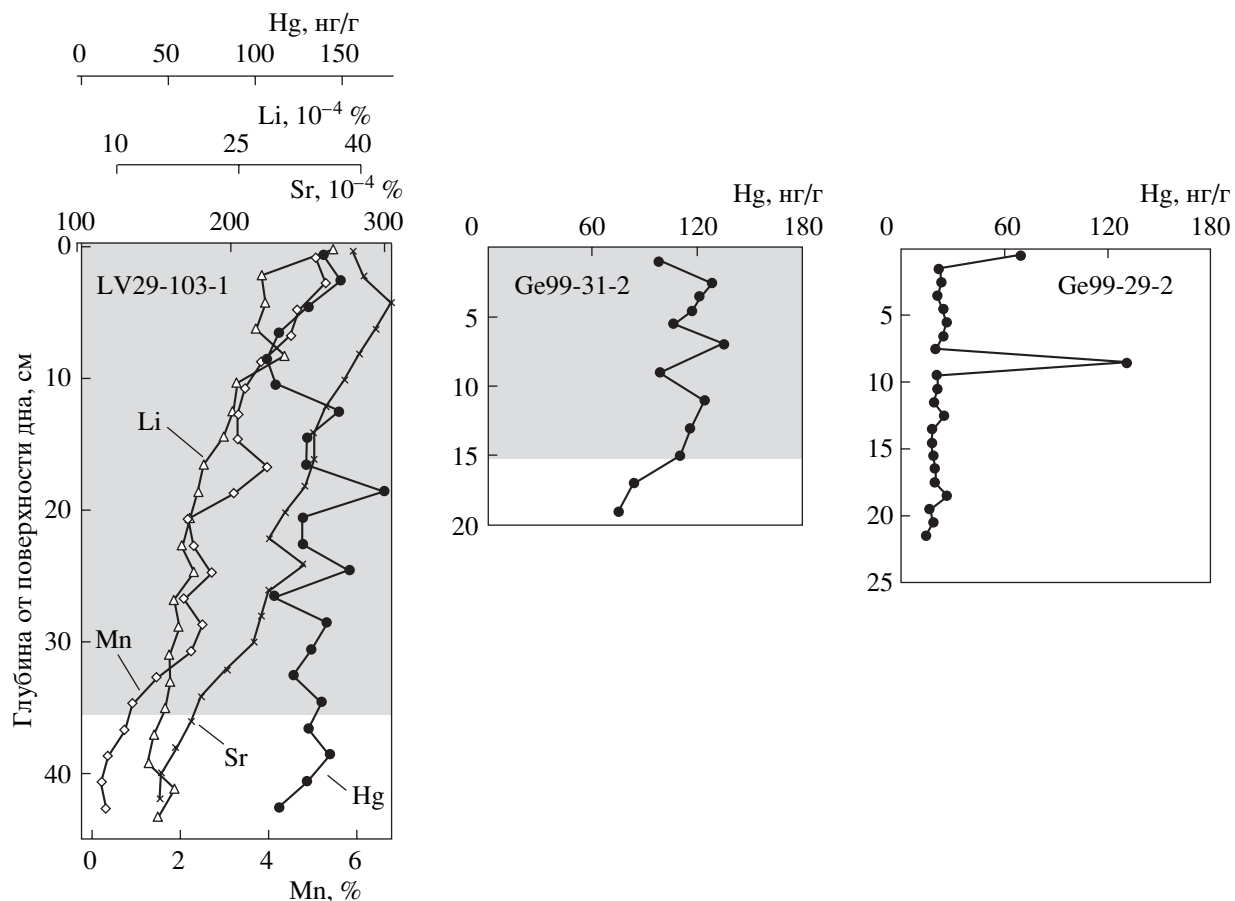


Рис. 5. Содержание ртути в поверхностном слое осадков (нг/г) котловины Дерюгина по монолитам, полученным мал-тиккером.

Серой заливкой показан окисленный слой осадков, для колонки LV29-103-1 приведено содержание Mn, Sr, Li, обогащающих окисленные осадки.

водах, так и результатами видеонаблюдений и сонарной съемки [13]. На станции Ge99-29, например, в придонных водах выявлена резко контрастная аномалия содержаний метана [11], что не отмечается на ближайших станциях (рис. 6). Вблизи станции 9310 в районе Баритовых гор более поздними исследованиями также было выявлено повышенное содержание метана в придонных водах [25]

Повышенные и аномальные содержания ртути в указанных колонках могут рассматриваться как следствие прохождения сквозь толщу осадков эндогенных водных или газовых флюидов. Подобный “инфильтрационный” тип накопления ртути и других металлов (Zn, Ba, Mn, Cu, Pb) выявлен, например, над магматогенными гидротермальными источниками, перекрытыми осадками в северной части Срединно-Атлантического хребта [5]. Аномальные и повышенные содержания этих элементов и высокие темпы их накопления характерны именно для района Баритовых гор, в котором отобрана колонка 9310 [9, 15]. Считается, что

формирование массивных баритовых построек, занимающих огромную площадь и имеющих высоту до 8 м, происходило здесь вследствие инфильтрации барийнесущих растворов по разрывным нарушениям в осадочном чехле [17]. Есть мнение, что эти процессы подобны грязевому вулканизму [12], для которого как известно, характерно резкое увеличение потока газов и флюидов в кратковременные периоды эруптивной деятельности. В спокойные периоды поступление флюидов минимально. Активные извержения грязевых вулканов о. Сахалин, например, отмечены с периодичностью 5–20 лет [28]. При этом в периоды извержений, а также какое-то время спустя отмечены резкое увеличение содержаний ртути в газах, увеличение температуры флюидов и содержания в них бария и бора, увеличение содержаний марганца и некоторых микроэлементов в сопочной (возвышенности) брекчии [28, 29]. Наиболее близкие к району исследований Дагинские грязевые вулканы, расположенные в пределах Северо-Сахалинского прогиба, сопровожда-

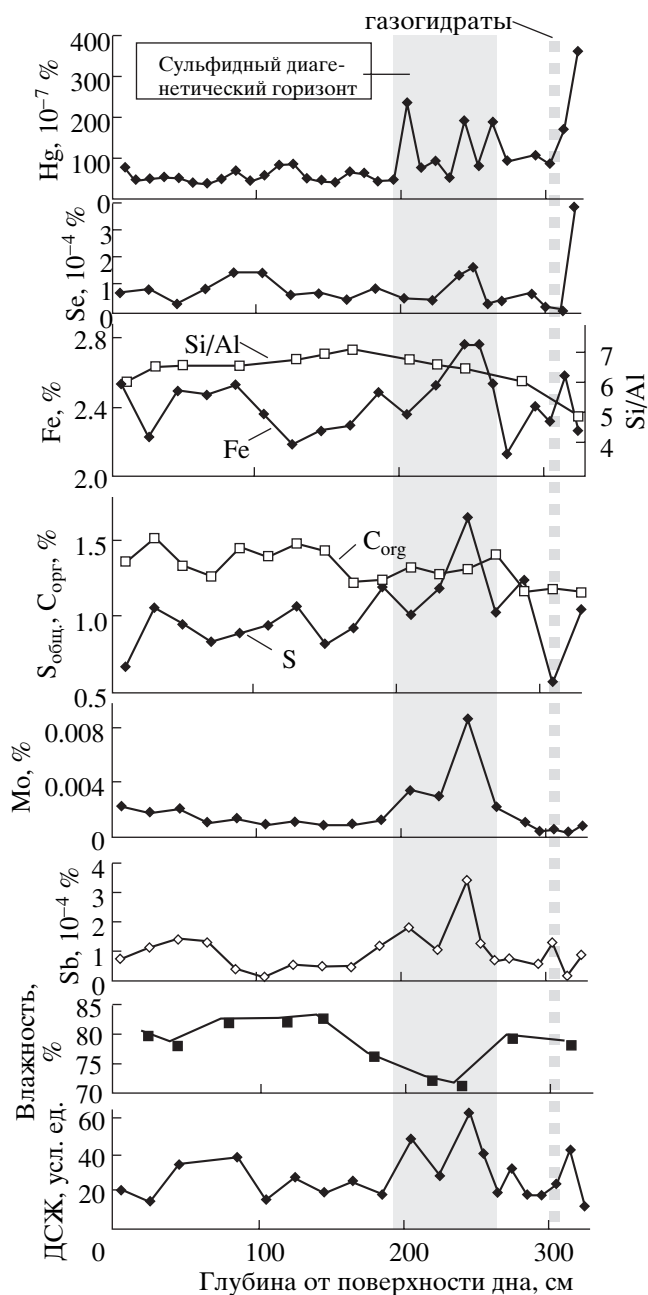


Рис. 6. Содержание ртути и некоторые литолого-геохимические характеристики осадков колонки Ge99-29-3. Содержание диагенетических сульфидов железа (ДСЖ) определено в микроскопических препаратах по степени покрытия черными непрозрачными минералами поля зрения микроскопа [32]. Рисунок иллюстрирует обогащение осадков под слоем газогидратов Hg и Se, и сульфидного диагенетического горизонта – Fe, S, Mo, Hg, Sb и диагенетическими сульфидами, а также его пониженную влажность (пористость).

ются гидротермальными источниками с температурой до 55°C [30].

Исходя из обычной глубины заложения очагов грязевых вулканов в 2–3 км [28] и расчетов на ос-

нове геотемпературных градиентов [31], можно полагать, что в районе Баритовых гор первичная температура поступающих гидротерм должна быть не менее 140°C. Предполагается, что она может быть и больше за счет влияния постмагматических процессов от внедрения внутрипластовых интрузий [18]. При прохождении сквозь осадочный чехол, даже в периоды активных извержений, флюиды охлаждаются и основная масса рудных элементов осаждаются из них на геохимических барьерах осадочного чехла. По данным декрипитации сферулитовых баритов, температура их образования составляла около 45°C [12]. Имеются признаки поступления с подобными водными растворами и других металлов: 1) формирование гидротермальных железо-марганцевых корок на поверхности баритовых построек и на прилегающих возвышенностях; 2) накопление марганцевых металлоносных осадков в прилегающей части котловины и обогащение голоценовых отложений Fe, Ni, Cu, Pb; 3) минералогические находки рудных сульфидов и марганцевых карбонатов среди баритов и в осадках котловины.

На склоне Сахалина, где была отобрана колонка Ge99-29-3, известны только метановые источники и указанные выше признаки инфильтрации гидротермальных флюидов сквозь осадочный чехол отсутствуют. Считается, что метан поступает по разломам из нефтегазовых залежей и дестабилизированных газогидратов [13]. С аномалиями метана в придонных водах связаны и повышенные содержания ртути [27], что вполне объяснимо в случае поступления газов из нефтегазовых залежей. Для многих из них, локализованных в континентальных спрединговых зонах (что собственно и соответствует данному району) характерны очень высокие содержания ртути [3]. Для выявления особенностей инфильтрационного накопления ртути в таких условиях целесообразно рассмотреть состав отложений и особенности их диагенетических изменений под влиянием газовых флюидов. Высокие содержания ртути характерны также не только для нижней части колонки Ge99-29-3 (рис. 6), где под слоем газогидратов могут скапливаться поднимающиеся газы, но и в верхней двухметровой ее части (55 нг/г). В соседних колонках Ge99-24 и Ge99-26 (рис. 4) содержания ртути значительно ниже (15 и 23 нг/г соответственно). Более того, в пробах, отобранных малтикором на станции Ge99-29 (Ge99-29-2), но на двести метров восточнее точки отбора колонки, и характеризующих ненарушенный поверхностный слой осадков, содержания ртути очень низкие (21 нг/г); отмечаются и некоторые выбросы (рис. 5), обусловленные, вероятно, влиянием близкорасположенного газового источника.

При общих повышенных (относительно соседних колонок) содержаниях ртути в колонке

Ge99-29-3, резкое увеличение ее содержания отмечено под слоем газогидратов (который является частичным флюидоупором) и над ним в слое 200–270 см, отличающимся повышенными содержаниями также ряда других элементов (рис. 6). Набор этих элементов (S, Fe, Mo, Sb), и данные микроскопического исследования прозрачных препаратов [32], свидетельствуют о том, что повышенные содержания элементов в наблюдаемом интервале определяются количеством тонкодисперсных сульфидов железа. Глобулы сульфидов размером до нескольких микрон и их агрегаты размером до десятков микрон выполняют полости в скелетах диатомей, частично цементируя осадок. Сульфиды железа являются, вероятно, и основными концентратами ртути, что весьма характерно для морских осадков [3]. Диагенетические горизонты с цементацией осадков карбонатами или сульфидами установлены во многих колонках склона о. Сахалин [10, 11, 33]. Предполагается, что их формирование связано с биохимическими и физико-химическими процессами на барьерах при контакте морских и иловых вод в условиях привноса метана из осадочного чехла. Эти горизонты выделяются также и по физико-механическим свойствам осадков, что позволяет проследивать их на значительные расстояния методами высокочастотного акустического профилирования [11]. В колонке Ge99-29-3 такой слой также выделяется по низким значениям влажности осадков (рис. 6) и повышенным величинам – плотности.

В осадках, залегающих под слоем газогидратов и резко обогащенных ртутью, отмечены также повышенные содержания селена. Здесь следует отметить, что в осадках определялось большое число элементов и среди них такие как Al, As, Ba, Br, Ca, Co, Cr, Cs, Cu, Gf, K, Ni, Na, Rb, Si, Sr, Sc, Ta, Ti, Th, U, Zn, Zr, PЗЭ и другие. В вышележащих осадках прослеживается корреляция селена с железом, хотя его содержания в них значительно ниже, чем в осадках под слоем газогидратов.

Полученные данные свидетельствуют о том, что наличие газогидратов в осадочном слое не является определяющим в формировании повышенных содержаний ртути. В колонке Ge99-24-2 газогидратный слой значительно большей мощности вскрыт на такой же глубине, как и в колонке Ge99-29-3; в осадках отмечены такие же интенсивные диагенетические процессы, связанные с анаэробным окислением метана сульфатом морских вод, а именно большое количество карбонатных конкреций, сероводородное заражение, подобные гидрохимические характеристики иловых вод [17], однако содержания ртути в осадках минимальные и ниже, чем фоновые. Можно предполагать, что основное влияние на формирование аномальных содержаний ртути в этих условиях оказывает источник газов. В колонке Ge99-24-2

с хорошо сформированным газогидратным слоем (рис. 4), который служит флюидоупорным горизонтом, источником метана является, скорее всего, сам газогидратный слой. В колонке же Ge99-29-3, где этот слой почти полностью разрушен (хотя и служит частичным флюидоупором, судя по концентрации под ним ртути), через него проникают глубинные газы. Они, как уже отмечалось, могут быть в значительной мере сформированы газами из нефтегазовых залежей и обогащены ртутью. В этом случае отсутствие в газогидратных слоях ртути может свидетельствовать об ином источнике метана, чем глубинный поток, поступающий по разломам. Низкое же содержание серы в осадках газогидратного слоя, подобное поверхностным осадкам (рис. 6), может свидетельствовать о том, что эти осадки были законсервированы газогидратами до начала процессов сульфатредукции и что это происходило на поверхности дна одновременно с накоплением осадков. В этом случае ртутьнесущие газы, формирующие основные метановые аномалии в водной толще, могут быть не связанными с газогидратами и имеют иное, более глубинное происхождение. Исходя из данных изотопного состава углерода карбонатных конкреций районов метанового источника “Факел Обжирова” предполагается, что эти газы поступают из нефтегазовых залежей [34].

Построенные карты содержаний ртути в голоценовых отложениях и скорости накопления ее избыточных масс свидетельствуют о наличии (в пределах большей части котловины) зоны интенсивного накопления ртути, лишь частично территориально связанной с ее эндогенными источниками. По аналогии с районами эндогенной активности срединно-океанических хребтов [5] этот тип концентраций ртути можно отнести к плюмовому. В пределах этой зоны распределение ртути в разрезе верхнечетвертичных отложений однотипно. Голоценовые отложения в целом и, особенно диатомовые илы верхнего литологического горизонта, значительно обогащены ртутью. Нижележащие отложения имеют фоновые содержания, которые мало варьируют в пределах всего района. Исключение составляют только колонки в районе газовых источников “Баритовых гор” Ge99-36 и 9310. В последней колонке, как рассматривалось выше, содержания ртути резко аномальные, и могут быть отнесены к инфильтрационному типу. В колонке Ge99-36 ее содержания значительно выше фоновых для глинистых илов других колонок, но они значительно меньше, чем в колонке 9310, и мало варьируют по разрезу. Скорее всего такое распределение можно отнести к плюмовому типу за счет более интенсивного накопления ртути вблизи эндогенного источника.

Распределение ртути почти во всех колонках центральной части котловины, вариации ее осред-

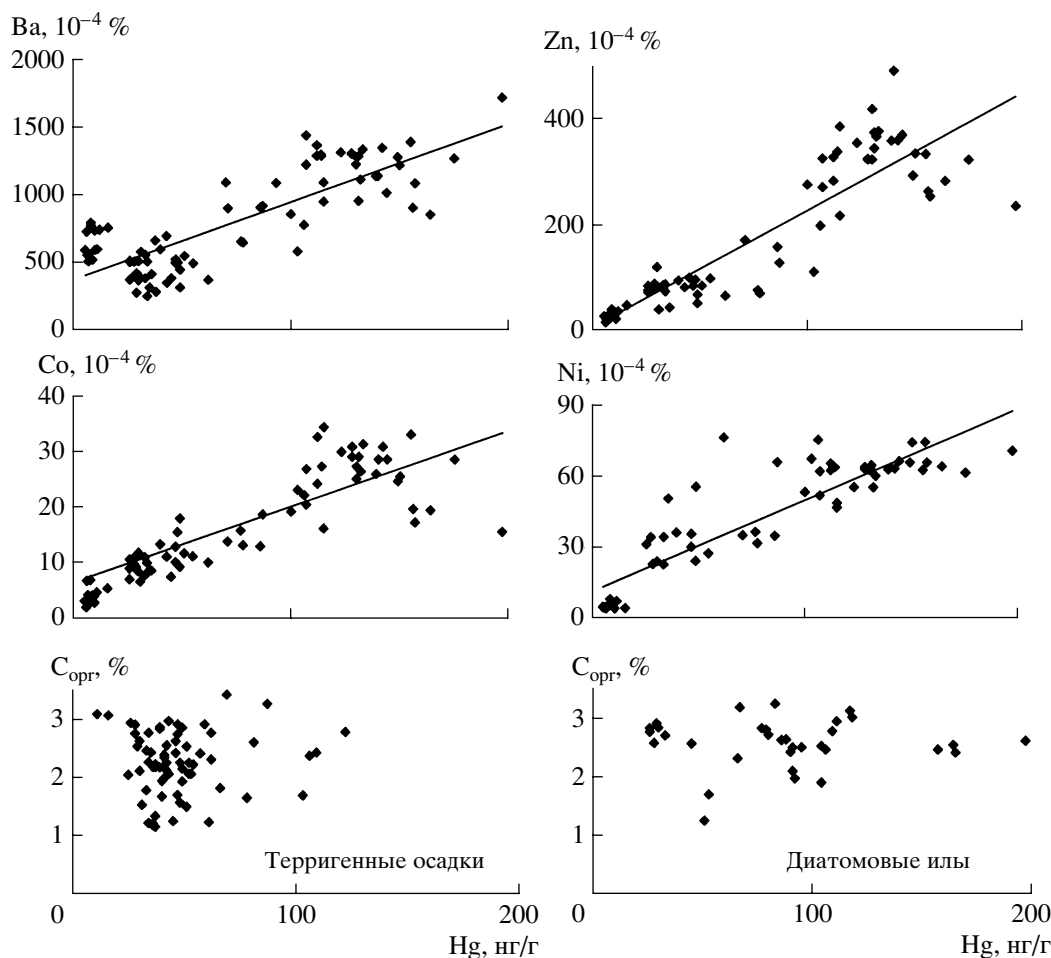


Рис. 7. Корреляционные графики содержаний Hg (нг/г) с Zn, Ni, Co, Ba и органическим веществом осадков котловины Дерюгина.

ненных для голоцена содержаний и скоростей накопления очень близки таковым для марганца и ряда микроэлементов (Ba, Zn, Ni, Cu). Это хорошо демонстрируется распределением их в колонках (рис. 2), на диаграммах (рис. 7), а также при сравнении карт распределения и скоростей накопления ртути (рис. 3) и других элементов [9]. При анализе карт распределения марганца и ртути также можно выявить корреляционную зависимость, хотя конкретные данные распределения по колонкам (рис. 2, 5) такую корреляцию не показывают. Очевидно это связано с интенсивным постседиментационным перераспределением марганца с концентрированием его в окисленном слое (рис. 5), либо в отдельных “прослоях” восстановленных осадков, содержащих диагенетические карбонаты и сульфиды (рис. 2). Корреляция ртути и содержания органического вещества, которая считается признаком преобладающего атмосферного поступления ртути в бассейн, отсутствует как для диатомовых илов, так и для терригенной части разреза (рис. 7).

Для марганца ранее была предложена модель накопления из водных плюмов над низкотемпературными гидротермальными источниками эпизодически активизирующимися в районе Баритовых гор [9, 16]. Такой процесс осаждения гидроксидов марганца на поверхности частиц осаждающихся сквозь гидротермальный плюм был выявлен, например, в южной части трога Окинава, обладающей сходными геологическими условиями [35]. Было показано, что обширные плюмы над эндогенными источниками в котловине Дерюгина могли формироваться только в условиях стратифицированной водной массы, возникающей в межледниковые периоды [9]. Во время оледенения имело место активное вертикальное перемешивание вод, стратификация отсутствовала [36] и обширные водные плюмы над эндогенными источниками не формировались. Интенсивное накопление марганца в это время [16], а также (по нашим данным) и ртути, могло происходить только вблизи эндогенных источников, как отмечалось выше для колонки Ge99-36.

Для бария и ряда микроэлементов предполагаются более сложные механизмы интенсивного накопления в осадках центральной части котловины Дерюгина, чем для марганца. В качестве наиболее вероятных предложены процессы соосаждения микроэлементов из морских вод гидроксидами марганца и железа (что наиболее характерно для никеля) и соосаждение из водных плюмов биогенным веществом. Эффект соосаждения предполагается преобладающим при осаждении бария и цинка из морских вод [9]; эти элементы могут избирательно накапливаться в карбонатном планктоне в зависимости от гидрохимического состояния вод [37, 38]. В Охотском море биогенный карбонат, в отличие от кремнезема, почти не сохраняется в осадках, хотя темпы продуцирования их, судя по данным седиментационных ловушек [39], примерно равны. Осаждаемые с биогенным карбонатом металлы после растворения карбонатной основы могут накапливаться в осадках, а вариации их содержаний будут подобны вариациям содержания биогенного кремнезема.

Подобный механизм, по нашему мнению, наиболее характерен для накопления и основной массы избыточной ртути в осадках котловины Дерюгина. В колонках центральной части котловины (рис. 2, 4) проявляется хорошая корреляция содержаний ртути и биогенного кремнезема: наиболее обогащенными разностями являются диатомовые илы, хотя на склоне о. Сахалин подобные илы имеют минимальные содержания ртути (рис. 4). В отличие от марганца, бария и некоторых микроэлементов (Zn, Ni), максимальные скорости накопления избыточных масс которых характерны для центральной части котловины Дерюгина, ртуть может поступать из земной коры не только (и не столько) из субаквальных водных источников, но и в составе газов. При этом, как установлено на примере склона северо-восточного Сахалина и вулкана Пийпа в Беринговом море [40], газовые пузырьки, поступающие со дна, поднимаются вплоть до поверхности моря с глубин 400–700 м. Это создает возможность формирования повышенных содержаний ртути не только в придонных водах, но и по всей водной толще, вплоть до слоя фотосинтеза, где биоседиментационное осаждение ее может быть максимальным. Этим, вероятно, и объясняются различия в локализации зон интенсивного накопления ртути и других тяжелых металлов в диатомовых илах котловины Дерюгина. Зоны интенсивного накопления избыточных масс бария, цинка и никеля локализируются в районе Баритовых гор и к северо-западу от них [9]. Зона же интенсивного накопления ртути включает не только этот район, но и нижнюю часть склона о. Сахалин (рис. 3г). При этом максимальные темпы накопления избыточной ртути характерны именно для сахалинского склона, что, скорее всего, является следствием ее поступления из газовых источников. Однако в районе самих ис-

точников содержания ртути в диатомовых илах низкие и значительно ниже средних фоновых. Причины такого распределения могут быть различными. Например, осаждение биогенного материала формирующегося над газовыми источниками в более глубоких частях котловины, или специфические гидрохимические условия придонных и иловых вод, препятствующие накоплению ртути в осадках. Еще одной причиной отсутствия интенсивного накопления ртути в районе газовых источников “Факел Обжирова” может быть молодой возраст этих источников, что предполагается некоторыми исследователями [34]. В любом случае это явление требует дополнительного изучения.

При сопоставлении полученных карт (рис. 3) можно отметить хорошее совпадение участков с повышенными содержаниями ртути и, особенно, со скоростями накопления ее избыточных масс за последние 8 тыс. лет со спрединговой рифтогенной структурой. Это совпадение является следствием приуроченности газовых и гидротермальных источников к периферийным частям этой структуры, а также наличием в ее пределах зоны некомпенсированного погружения, определившей формирование глубоководной, относительно изолированной котловины. В этой котловине периодически восстанавливается вертикальная стратификация водных масс, что создает условия для образования в придонных водах обширных плюмов со специфическими гидрохимическими условиями и “плюмовых” аномалий в донных осадках. Это подтверждает мнение предшественников о ртутьности океанических и внутриконтинентальных рифтогенных структур [3, 6], как флюидопроводящих зон, обеспечивающих вертикальную миграцию мантийных флюидов. Однако в субаквальных условиях поступление ртути с гидротермами и газами не всегда может приводить к формированию обширных литохимических ореолов рассеяния ртути, подобных известным в трогге Окинава [6] или установленным нами в центральной части котловины Дерюгина. Для этого нужны благоприятные океанологические (палеоокеанологические) условия. В то же время, как следует из наших данных, могут формироваться локальные аномалии ртути в осадках непосредственно в местах поступления эндогенных флюидов, причем как газовых, так и гидротермальных. В целом картирование литохимических ореолов рассеяния ртути может быть использовано для поисков эндогенных источников на морском дне. Для выявления же аномалий, связанных именно с гидротермальными источниками потенциально перспективными на обнаружение сульфидных и баритовых залежей, необходимо использование дополнительных геохимических признаков – повышенные содержания в осадках других рудных элементов (Fe, Mn, Au, Ag, Ba, Zn, Ni) [5, 6, 9].

В заключение следует сделать следующее обобщение.

Проведенные исследования позволили выявить приуроченность повышенных и аномальных содержаний ртути в голоценовых отложениях котловины Дерюгина и прилегающих районах Охотского моря к активной рифтогенной структуре и отдельным флюидным источникам в ее пределах. Поступление ртути из газовых и низкотемпературных гидротермальных источников в сочетании с благоприятными океанологическими условиями в голоцене обусловили аномальные и повышенные содержания ее в осадках. Выделяются два основных способа формирования повышенных и аномальных содержаний ртути в осадках: инфильтрационный в местах поступления гидротермальных или газовых флюидов из осадочного чехла и плюмовый, связанный с осаждением ртути из водных плюмов со специфическими гидрохимическими условиями, формирующимися над эндогенными источниками.

Инфильтрационные аномалии ртути выявлены в районе достоверно установленного газового источника на склоне северо-восточного Сахалина, где повышенные содержания ртути связаны, в основном, со скоплением поднимающихся газов под слоем газогидратов и ртуть ассоциирует только с селеном, и в районе предполагаемых эпизодически действующих низкотемпературных гидротермальных источников в центральной части котловины Дерюгина, в которой сформированы массивные баритовые постройки, гидротермальные железомарганцевые корки и имеются аномальные содержания Mn, Ba, Zn, Ni в осадках.

Вполне вероятно, что основным способом осаждения ртути из водных плюмов является биоседиментационный. Если же формирование плюмов в водной толще определяется действием низкотемпературных гидротерм, ртутные аномалии в осадках сопровождаются и аномальными содержаниями Ba, Mn, Zn, Ni, Cu; в случае же только газовых источников – формируются только аномалии в содержании ртути. При этом аномалии содержаний ртути в донных осадках над газовыми источниками менее информативны относительно локализации этих источников, чем над водными. Использование литохимически ореолов рассеяния ртути плюмового типа для поисков подводных гидротермальных и газовых источников требует учета особенностей океанологических условий. В случае нестратифицированных водных масс и интенсивного вертикального водообмена, как это было в котловине Дерюгина во время оледенения, водные плюмы не формируются, происходит рассеивание ртути и ее повышенные плюмовые содержания образуются только вблизи источников.

ВЫВОДЫ

Аномальные и повышенные содержания ртути в четвертичных отложениях котловины Дерюгина формируются вследствие поступления ее из низкотемпературных гидротермальных или газовых источников, локализующихся вдоль разломов, пересекающих или ограничивающих рифтогенную спрединговую структуру.

Литохимические ореолы рассеяния ртути в четвертичных отложениях могут быть использованы при выявлении и картировании эндогенных источников различного генезиса в комплексе с другими геохимическими, геофизическими и минералогическими признаками. Наиболее информативны при этом инфильтрационные ореолы рассеивания, формирующиеся в осадочном чехле при прохождении через него флюидов. Плюмовые ореолы рассеивания ртути формируются в осадках на различном удалении от эндогенных источников только в благоприятных физико-химических и океанологических условиях. Изучение их может быть эффективным при палеоокеанологических исследованиях, в частности, для реконструкции вертикальной стратификации водной толщи.

Авторы признательны Н. Биебоу, Р.Г. Куличу, Д. Нюрнбергу, Р. Тиедеманну, С.А. Горбаренко, А.И. Обжирову, А.Н. Деркачеву, А.И. Боцулу за помощь в выполнении экспедиционных исследований и В.И. Киселеву, Г.А. Бахаревой за большую помощь в выполнении аналитических работ.

Исследования выполнялись в рамках экспедиций по российско-германскому проекту КОМЕХ. Аналитические исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ (грант № 05-05-65217а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fitzgerald W. P., Mason R.P. The global mercury cycles: oceanic and anthropogenic aspects // Global and regional mercury cycles: Sources, Fluxes and Mass Balance Ed. W.Baeyens, R.Ebinghaus, O.Vasiliev. Kluwer Academic Publishers. 2. Environment. 1996. V. 1. P. 85–108.
2. Dastoor A.P., Larocque Y. Global circulation of atmospheric mercury: a modeling study // Atmospheric Envir. V. 38. 2004. P. 147–161.
3. Озерова Н.А. Ртуть и эндогенное рудообразование. М.: Наука, 1986. 225 с.
4. Сауков А.А., Айдиньян Н.Х., Озерова Н.А. Очерки геохимии ртути. М.: Наука, 1972. 336 с.
5. Черкашев Г.А. Гидротермальное сульфидное рудообразование в северной части срединно-океанического хребта Атлантического океана: Автореф. дис. ... докт. геол.-минерал. наук. М., 2004. 44 с.
6. Zhao Yiyang, Yan Mingcai. Mercury anomaly in the Okinawa trough sediments – an indicator of modern seaf-

- loor hydrothermal activity// Chinese journal of geochemistry. V. 14. № 1. 1995. P. 33–39.
7. *Харахинов В.В.* Тектоника Охотоморской нефтегазоносной провинции. Автореф. дисс. ... доктора геол.-мин. наук. Оха-на-Сахалине: СахалинНИПИморнефть, Владивосток. 1998. 77 с.
 8. *Варнавский Г., Жаров А.Э., Кириллова Г.Л., Кровушкини О.А., Кропн Э.Я., Куделькин В.В., Троян В.Б., Чуйко Л.С.* Геология и нефтегазоносность Охотско-Шантарского осадочного бассейна. Владивосток: ДВО РАН, 2002. 148 с.
 9. *Астахов А.С., Горбаренко С.А., Бахарева Г.А. и др.* Распределение и скорости накопления рудных элементов в голоценовых отложениях котловины Дерюгина Охотского моря // Литология и полезные ископаемые. 2005. № 2. С. 115–132.
 10. *Астахова Н.В., Обжиров А.И., Астахов А.С., Горбаренко С.А.* Аутигенные карбонаты в зонах газовых аномалий окраинных морей Востока Азии // Тихоокеанская геология. 1993. № 4. С. 34–40.
 11. Cruise report: KOMEX. RV Akademik M.A. Lavrentiev Cruise 29, Leg 1 and Leg 2. Ed. by N.Biebow, R.Kulinich, and V.Baranov // GEOMAR Report, 110. Kiel. 2003. 176 pp.
 12. *Astakhova N.V.* Hydrothermal Barite in the Okhotsk Sea // Resource Geology. 1993. № 17. P.169–172.
 13. Cruise Reports: KOMEX I and II. RV Professor Gagarinsky. Cruise 22, RV Akademik Lavrentyev Cruise 28. Biebow N., Hutten E. (Eds.) // GEOMAR Report, 82, Kiel. 1999. 188 p.
 14. *Астахова Н.В., Самтарова В.В.* Геохимия железомарганцевых образований центральной части Охотского моря // Вулканология и сейсмология. 2005. № 3. С. 29–33.
 15. *Безруков П.Л.* Донные отложения Охотского моря // Тр. Ин-та Океанологии АН СССР. 1960. Т. 32. С. 15–97.
 16. *Астахов А.С., Горбаренко С.А., Ващенко Н.Г., Волохин Ю.Г.* Распределение и скорости накопления марганца в донных осадках Охотского моря // Тихоокеанская геология. 2000. Т. 19. № 5. С. 47–60.
 17. Cruise Reports: KOMEX V and VI. RV Professor Gagarinsky Cruise 26, MV Marshal Gelovany Cruise 1. Biebow N., Ludmann T., Karp B., Kulinich R. (Eds.) // GEOMAR Report, 88, Kiel. 2000. 296 p.
 18. *Кулинич Р.Г., Обжиров А.И.* Барит-карбонатная минерализация, аномалии метана и геофизические поля во впадине Дерюгина (Охотское море) // Тихоокеанская геология. 2003. Т. 22. № 4. С. 35–40.
 19. Cruise Report. Gregory. German-russian expedition for geological / geophysical Okhotsk Sea research. RV Akademik M.A.Lavrentyev Cruise 27. Nurnberg D., Baranov V.V., Karp B.Ya. (Eds.) // GEOMAR Report 60. Kiel. 1997. 150 p.
 20. *Воробьев В.С., Воронкова М.А., Пятова В.Н. и др.* Атомно-абсорбционное определение кремния, железа, кальция, магния и марганца в силикатных карбонатных горных породах и бокситах. В кн: Методы химического анализа минерального сырья. М: ВИМС. 1977. С. 72–89.
 21. *Пятова В.Н., Воронкова М.А., Иванов Н.П. и др.* Атомно-абсорбционное определение меди, цинка, свинца, кадмия, висмута, сурьмы, кобальта, никеля в горных породах и рудах // Методы химического анализа минерального сырья. М: ВИМС, 1977. С. 96–109.
 22. *Томпсон М., Уолли Д.Н.* Руководство по спектротрическому анализу с индуктивно-связанной плазмой. М.: Недра, 1988. 96 с.
 23. *Колесов Г.М., Аникиев В.В.* Специфичность методологии отбора и анализа проб и интерпретации данных экспедиционных океанологических исследований // Журнал аналитической химии. 1999. Т. 54. № 9. С. 918–928.
 24. Почвы. Методы определения органического вещества. ГОСТ 26213–91. 1991. М.: Комитет стандартизации и метрологии СССР.
 25. *Деркачев А.И., Обжиров А.И., Борман Г. и др.* Аутигенное минералообразование на участках проявления холодных газово-флюидных эманаций на дне Охотского моря. В кн.: Условия образования донных осадков и связанных с ними полезных ископаемых. Владивосток. Дальнаука. 2002. С. 47–60.
 26. *Горбаренко С.А.* Стратиграфия верхнечетвертичных осадков центральной части Охотского моря и его палеоокеанология по данным $\delta^{18}\text{O}$ и других методов // Океанология. 1991. Т. 31. Вып. 6. С. 1036–1042.
 27. *Лучшева Л.Н.* Природные аномалии ртути в дальневосточных морях России и их экологическое значение. Автореф. дисс. ... кандидата биол. наук. Владивосток: ИБМ ДВО РАН, 2004. 77 с.
 28. *Мельников О.А., Ильев А.Я.* О новых проявлениях вулканизма на Сахалине // Тихоокеанская геология. № 3. 1989. С. 42–48
 29. *Астахов А.С., Сергеев К.Ф., Мельников О.А. и др.* Динамика процессов дефлюидизации Центрально-Сахалинского глубинного разлома при сейсмической активизации (по результатам мониторинга Южно-Сахалинского грязевого вулкана в июле-августе 2001 г.). // ДАН. 2002. Т. 386. № 2. С. 223–228.
 30. Геология СССР. Том XXXIII. Остров Сахалин. Под ред. Сидоренко А.В. М.: Недра, 1970. С. 355–367.
 31. Тектоника и углеводородный потенциал Охотского моря / О.В. Веселов, А.Я. Ильев, В.Э. Кононов и др. Владивосток: ДВО РАН, 2004. 160 с.
 32. *Диденко О.А.* Диагенетические изменения газогидратсодержащих осадков Сахалино-Дерюгинского склона (Охотское море) // Труды V международного научного симпозиума “Проблемы геологии и освоения недр” 9–13 апреля 2001 г. Томск. Изд-во ТПУ. 2001. С. 322–323.
 33. *Астахов А.С., Валлманн К., Боцул А.И.* Геохимия и физико-механические свойства газогидратсодержащих осадков Сахалино-Дерюгинского склона (Охотское море) // Тезисы международной конференции “Консервация и трансформация вещества и энергии в криосфере Земли”, 1–5 июня 2001 г. Пущино. 2001. С. 43–44.
 34. *Обжиров А.И., Соснин В.А., Салюк А.Н. и др.* Мониторинг метана в Охотском море. Владивосток: Дальнаука., 2002. 250 с.

35. Hsu S.C., Lin F.J., Jeng W.L. *et.al.* Hydrothermal signature in the southern Okinawa Trough detected by the sequential extraction of settling particles // *Marine Chem.* V. 84. 2003. P. 49–66.
36. Горбаренко С.А., Лесков В.Ю., Артемова А.В и др. Ледовый покров Охотского моря в последнем оледенении и голоцене // *ДАН.* 2003. Т. 388. № 5. С. 678–682.
37. Lea D.W., Boyle E.A. Barium content of benthic foraminifera controlled by bottom water composition // *Nature.* 1989. V. 338. P. 751–753.
38. Marchitto T.M., Curry W.B., Oppo D.W. Zinc concentration in benthic foraminifera reflect seawater chemistry // *Paleoceanography.* 2000. V. 15. № 3. P. 299–306.
39. Honjo S., Manganini S.J. Dichothermal layer and biological export production in the Sea of Okhotsk / *Proceeding of the International Workshop on the Okhotsk Sea and Arctic; the Physics and Biogeochemistry Implied to the Global Cycles.* Ed. Hisida M., JAMSTEC and STA of Japan. 1996. P. 103–110.
40. Селиверстов Н.И., Гавриленко Г.М., Кирьянов В.Ю. О признаках современной активности подводного вулкана Пийпа // *Вулканология и сейсмология.* 1989. № 6. С. 3–18.