

УДК 551.35(268.56)

БЛАГОРОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ В ГОЛОЦЕНОВЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ЧУКОТСКОГО МОРЯ

Н.В. Астахова¹, О.Н. Колесник¹, А.С. Астахов¹, С. Ши², Л. Ху³, А.В. Алаторцев¹

¹Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева ДВО РАН,
690041, Владивосток, ул. Балтийская, 43, Россия

²Первый институт океанографии МПР Китая, 266061, Циндао, Сяньсялин Роуд, 6, Китай

³Океанический университет Китая, 266100, Циндао, Сонлин Роуд, 238, Китай

Изучено распределение золота, серебра и элементов платиновой группы (Pd, Pt, Rh, Ir, Ru) в двух колонках донных осадков южной части Чукотского моря. Установлено значительное обогащение этими элементами, за исключением Ru и Rh голоценовых пелит-алевритовых осадков с возрастом до 4 тыс. лет, относительно их кларка в земной коре. При электронно-микроскопическом анализе самородные минералы серебра встречены по всем пробам, минералы золота только в поверхностном слое осадков колонки, наиболее близкой к побережью Чукотки. При анализе данных по химическому составу, гранулометрии, содержания органического вещества с использованием методов многокомпонентной статистики обособлено накопление благородных металлов в кластогенной и хемогенной формах. Аномально высокое содержание золота 0.3 г/т в современных осадках вблизи побережья Чукотки, возможно, обусловлено дополнительным выносом его с материка из-за разработки россыпных месторождений на суше.

Золото, серебро, платиноиды, голоценовые отложения, Чукотское море

PRECIOUS METALS IN THE HOLOCENE SEDIMENTS OF THE CHUKCHI SEA

N.V. Astakhova, O.N. Kolesnik, A.S. Astakhov, X. Shi, L. Hu, A.V. Alatorstev

We studied the distribution of gold, silver, and platinum group elements (Pd, Pt, Rh, Ir, and Ru) in two bottom sediment cores of the southern Chukchi Sea. It is shown that the Holocene pelite-silty sediments with an age of up to 4.0 ka BP are significantly enriched in these elements, except for Ru and Rh, relative to their clarkes. Native silver minerals were found in all samples by probe microanalysis, whereas gold minerals were revealed only in the surface layer of the sediment core closest to the Chukchi Sea coast. Multicomponent statistical analysis of the chemical composition and grain size of the sediments and the content of organic matter in them has led to the conclusion about the accumulation of clastogenic and chemogenic forms of precious metals. The abnormally high content of gold (0.3 ppm) in the recent sediments near the Chukchi Peninsula coast might be due to its additional removal from the continent as a result of the placer mining there.

Gold, silver, PGE, Holocene deposits, Chukchi Sea

ВВЕДЕНИЕ

Содержание и распределение золота и других благородных металлов (БМ) в донных осадках шельфа Чукотского моря рассматривалось многими исследователями [Айнемер и др., 1984; Иванова, Крейтер, 2006; Астахов и др., 2010; Нестеренко и др., 2014; Колесник и др., 2018]. Это связано с широким распространением на побережьях Чукотки и Аляски коренных и россыпных месторождений золота и серебра аллювиального, аллювиально-пролювиального, аллювиально-морского и прибрежно-морского генезиса с возрастом от эоцена до голоцена [Буряк, 2003]. В песках прибрежного шельфа Чукотского моря известны как россыпные проявления золота, так и скопления мелкого и тонкого золота [Гольдфарб, 2009; Нестеренко и др., 2014]. Химический анализ проб илистых, преимущественно диатомовых, осадков относительно глубоководных участков Южно-Чукотской равнины (рис. 1) выявил локальные аномальные содержания в них БМ [Астахов и др., 2010; Нестеренко и др., 2014], а с помощью микроскопического анализа [Колесник и др., 2018] обнаружены единичные зерна золота, серебра и платины.

В связи с вышеуказанным, появились различные мнения о происхождении и источниках золота и других благородных металлов в донных осадках южной части Чукотского моря. Наряду с отмечаемой перспективностью шельфа на выявление затопленных аллювиальных и прибрежно-морских россыпей, в том числе так называемого «тонкого» золота [Айнемер и др., 1984; Царькова и др., 1993; Гольдфарб, 2009], рассматривается возможность хемогенного или биохимического накопления БМ в обогащенных

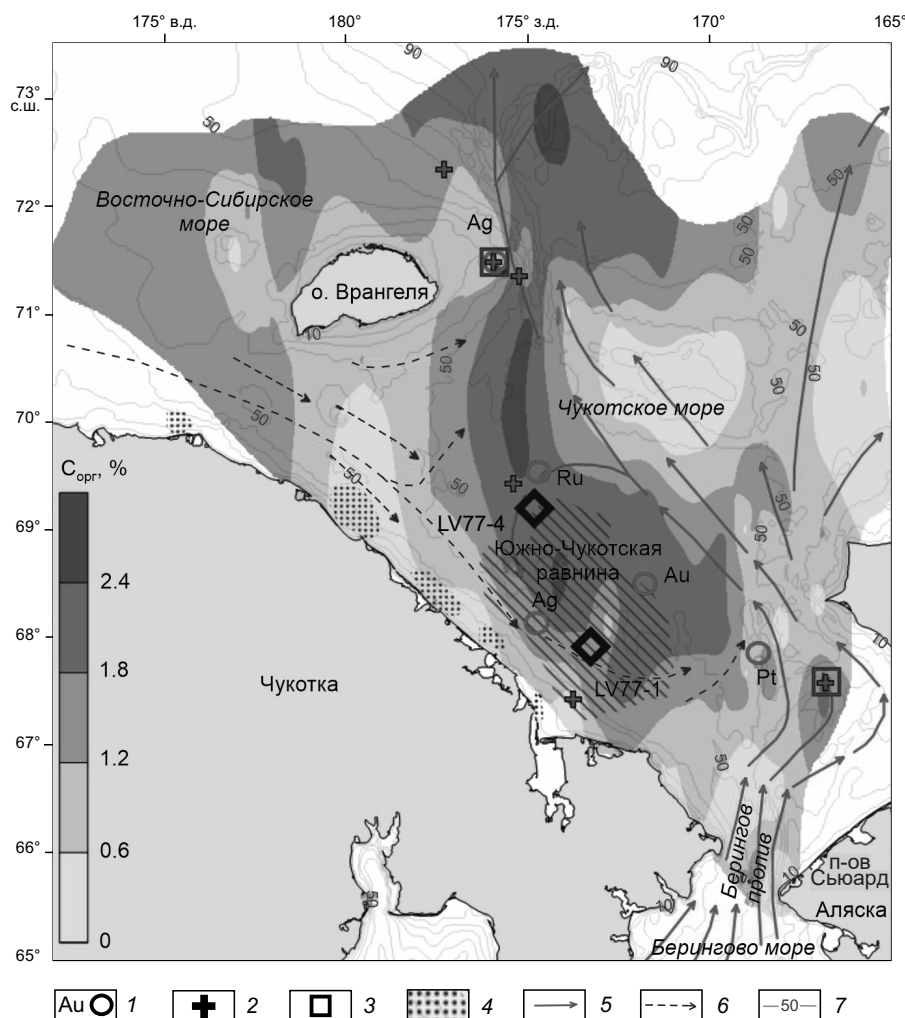


Рис. 1. Местоположение изученных колонок, содержание C_{org} в поверхностных осадках Чукотского моря, по [Astakhov et al., 2013], известные геохимические и минералогические аномалии благородных металлов.

1 — геохимические аномалии благородных металлов в донных осадках [Астахов и др., 2013]; 2, 3 — минералогические находки самородных металлов [Колесник и др., 2018]; 2 — золота, 3 — платины; 4 — участки шельфа с выявленной россыпной золотоносностью [Гольдфарб, 2009]; 5, 6 — распространение: 5 — тихоокеанских вод, 6 — вод сибирского прибрежного течения; 7 — изолинии глубин (м). Косой штриховкой показана зона с низким содержанием кислорода (< 6 мл/л) в придонных водах летом [Обзор..., 2008].

органическим углеродом илах Южно-Чукотской равнины [Гольдфарб, 2009; Астахов и др., 2010, 2013]. Подобный механизм предполагается для современных условий Берингова моря [Пашкова и др., 1988; Аникиев и др., 1997] и учитывается многими исследователями древних углеродистых отложений [Юдович, Кетрис, 1988; Бурак, 2003; и др.].

К сожалению, все доступные сведения о БМ на шельфе Чукотского моря ограничиваются их распределением в поверхностном слое донных осадков, что не позволяет полностью оценить роль биогеохимических процессов в их накоплении и перераспределении. В связи с указанным, целью данной работы явилось изучение распределения благородных металлов в илистых голоценовых отложениях южной части Чукотского моря в зависимости от их возраста, содержания органического углерода, активности биогеохимических процессов для выявления источников и определения факторов, влияющих на накопление этих металлов. Для изучения выбраны две колонки (см. рис. 1) голоценовых осадков из района с высоким содержанием органического вещества в осадках и известными минералогическими и геохимическими аномалиями БМ (LV77-4) и из точки (LV77-1), где ранее [Matveeva et al., 2015] была выявлена повышенная интенсивность биогеохимических процессов.

Несмотря на то, что обе станции расположены на шельфе в пределах Южно-Чукотской равнины, находятся они в зонах преобладающего распространения вод сибирского прибрежного (LV77-1) и тихоокеанского (LV77-4) течений (см. рис. 1). Тихоокеанские воды поступают в Чукотское море через Берингов пролив с экстремальной скоростью до 150 см/с в его восточной части. Это течение несет большое количество осадочного, в том числе биогенного материала. А.П. Лисицын [1966] оценивал это количество в 110—154 млн т/год (при мутности вод 5—7 г/м³). Выйдя из пролива, его основная струя поворачивает сначала на северо-восток, в залив Коцебу, а затем, разделившись, главная струя уходит на северо-запад, огибая с севера Южно-Чукотскую равнину (см. рис. 1). Из пролива Лонга вдоль берега Чукотки поступают холодные и более плотные воды Восточно-Сибирского моря. Струи течений в центральной части бассейна формируют халистазу, куда привносят большое количество терригенной и биогенной взвеси. В относительно спокойных гидродинамических условиях во внутренней части этой халистазы происходят осаждение тонкозернистого материала и устойчивое длительное накопление осадков [Павлидис, 1982]. В поверхностном слое глинистых илов центральной зоны Чукотского шельфа процессы первичного диагенеза происходят в восстановительных условиях [Логвиненко, Огородников, 1980]. Восстановительному режиму способствуют застойные условия во внутренней части халистазы, усугубляющиеся еще и длительным (9 и более месяцев в году) существованием ледового покрова на море [Павлидис, 1982].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Колонки донных осадков, использованные для исследования, были получены гравитационной трубкой в 77-м рейсе НИС «Академик Лаврентьев» в 2016 г. (табл. 1) в южной части Чукотского моря (см. рис. 1). В этих же точках малтикорером отбирался поверхностный горизонт (30—40 см) осадков, частично изученный к настоящему времени [Li et al., 2020; Вологина и др., 2023]. В точке отбора колонки LV77-1 ранее в 2012 г. были отобраны и изучались с различных позиций колонка b28 длиной 34 см, полученная бокскорером [Астахов и др., 2018], и колонка HC-11 длиной 110 см, полученная гидростатической трубкой [Matveeva et al., 2015; Цой и др., 2017].

Возраст осадков определялся AMS¹⁴C методом в различных лабораториях (см. табл. 1). Калибровку ¹⁴C дат для получения календарного возраста исследуемых проб проводили с использованием калибровочной кривой Marine13 [Reimer et al., 2013]; величина ΔR была принята 360 ± 135 лет. Скорость осадконакопления в поверхностном слое осадков определялась по ²¹⁰Pb и ¹³⁷Cs [Астахов и др., 2018; Li et al., 2020; Вологина и др., 2023]. Для получения первичных данных по химическому составу осадков выполнялось рентгенофлуоресцентное сканирование влажных кернов с шагом 3 мм на установке с анализатором DELTA DPO-2000 (Olympus). Полученные данные использовались для иллюстрации распределения отдельных элементов по колонке через вариации отношения содержания элемента к содержанию рубидия [Алаторцев и др., 2023; Колесник и др., 2023a].

Опробование керна для анализа на благородные металлы проводилось по 10-сантиметровым интервалам. Отобранные пробы растирали в агатовой ступке до размера менее 0.063 мм, из них отбирали навески для определения содержания благородных металлов и на общий химический анализ. Определение содержаний БМ выполнялось в ИТиГ ДВО РАН методом ИСП-МС (масс-спектрометр ICP-MS Elan 9000) по стандартной методике с осаждением теллуром [Jin, Zhu, 2000]. Растертую пробу сплавляли с пероксидом натрия (Na₂O₂). Сплав растворяли в горячей воде с добавлением кислоты, затем упаривали, чтобы перевести кремнезем в нерастворимую форму и удалить SiO₂. Платиноиды и золото предварительно концентрировали и отделяли от большого количества матричных элементов соосаждением с Те. Пределы обнаружения элементов: Ru, Rh и Ir — 1 мкг/т, Pd и Au — 7 мкг/т, Pt — 9 мкг/т (10⁻¹⁰ %) [Jin, Zhu, 2000].

Таблица 1. Результаты радиоуглеродного датирования колонок

№ станции, с.ш., з.д., глубина моря	Интервал опробования, см	Материал	Индекс лаборатории	Возраст AMS ¹⁴ C, радиоуглеродных лет
LV77-1, 67°52.019, 172°37.563, 44 м	72—73	Полуразложившийся обломок раковины	NSKA-01761	2350 ± 82
	101—102	Крупный обломок раковины	NSKA-01762	2902 ± 100
	258	Обломок раковины	Beta-478640	3580 ± 30
	313	Раковина <i>Macoma</i> sp.	Beta-478641	4110 ± 30
LV77-4, 69°13.055, 174°51.890, 49 м	308	Крупный обломок раковины <i>Macoma</i> sp.	Beta-478644	3890 ± 30
	321	Обломок раковины	NSKA-1777	4141 ± 79

Определение органического углерода ($C_{\text{орг}}$) и биогенных карбонатов в этих же пробах выполнено методом ИК-детектирования на анализаторе общего органического углерода TOC-V (Shimadzu, Япония) в АЦ ДВГИ ДВО РАН. Суммарный углерод (ТС) определяли сжиганием сухого образца массой около 50 мг в токе кислорода высокой чистоты (99.995 %) при температуре 905 °С. Неорганический углерод (IC) определяли путем подкисления образца фосфорной кислотой и дальнейшим обжигом при 200 °С. Значение $C_{\text{орг}}$ было определено на основе разницы между общим и неорганическим углеродом. Относительные стандартные отклонения общего содержания и содержания неорганического углерода составили 1.5 и 2.0 % соответственно. Общий химический состав образцов изучался в АЦ ДВГИ ДВО РАН с использованием кислотного разложения проб. Содержание кремния определялось методом гравиметрии, остальных макроэлементов — методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на спектрометре iCAP 6500Duo (Thermo Scientific Corporation, США). Содержание микроэлементов определялось методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на спектрометре Agilent 7700x (Agilent Technologies, США). Гранулометрический анализ проб выполнялся по стандартной методике на анализаторе «Analysette 22 NanoTec». Согласно международной классификации были выделены пелитовая (< 4 мкм), алевритовая (4—63 мкм) и песчаная (> 63 мкм) фракции [Wentworth, 1922].

Присутствие в осадках минералов БМ и пирита как потенциального их накопителя, оценивалось по результатам микрозондового анализа. Анализ проводился в АЦ ДВГИ ДВО РАН на приборе JEOL JXA-8100 с энергодисперсионной приставкой Oxford INCA Energy по отработанной методике [Колесник и др., 2018]. Для анализа были выбраны одна фоновая проба LV77-1 (110—120 см) и четыре пробы с высоким содержанием золота, определенным ИСП-МС методом. Водно-ситовым методом в каждой пробе выделялись песчаная (> 63 мкм) и алевритовая (4—63 мкм) фракции. Для анализа эти фракции наклеивали на проводящую контактную ленту размером 20 × 12 мм и напыляли тонким слоем углерода.

Статистическая и графическая обработка результатов исследований проводилась в пакетах стандартных программ EXCEL, STATISTICA-10.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Состав осадков и распределение БМ в колонке LV77-1. Колонка LV77-1 отобрана в халистатической области Южно-Чукотской равнины (см. рис. 1) в зоне преобладающего влияния вод сибирского прибрежного течения. Осадки представлены однородными пелитовыми алевритами оливково-серого или зеленовато-серого цвета. Содержание алеврита составляет 79.8—84.6 %, пелита — 15.2—20.2 %, песка — 0.003—0.3%. Более высокое содержания песка и алеврита отмечается в верхней части колонки, а пелита — в нижней (рис. 2, табл. 2). На многих горизонтах осадочной колонки присутствуют различной степени сохранности раковины и раковинный детрит. Часть из найденных обломков ракушки датированы (см. табл. 1), определен максимальный возраст до 3.7 тыс. лет при относительно неравномерной скорости осадконакопления (см. рис. 2). Верхняя часть колонки по датировкам и описанию полностью идентична ранее полученной в этой точке колонки HC-11 [Цой и др., 2017], что позволяет сопоставление двух колонок и возможность использования данных по диатомеям, содержанию метана и характеристикам органического углерода, полученных ранее [Matveeva et al., 2015; Цой и др., 2017].

По минеральному составу, изученному в поверхностном слое (36 см), осадки отнесены к биогенно-терригенным [Вологина и др., 2023]. Биогенная часть представлена остатками диатомей, единичными спиккулами губок и раковинами моллюсков. Для минералогического анализа использовалась фракция 0.05—0.25 мм, которая была разделена на тяжелую и легкую. Содержание тяжелой фракции в пробах осадка составляет 0.24—0.59 %. В легкой фракции преобладают кварц, плагиоклазы, полевые шпаты, менее распространены биотит и мусковит. Почти во всех пробах присутствует вулканическое стекло, карбонаты, слюдисто-глинистые агрегаты и обломки пород. Отмечаются небольшое количество угля, углефицированные растительные остатки, створки диатомей и спиккулы губок. Минералы тяжелой фракции представлены группой эпидота, ильменитом, магнетитом, группами гранатов, амфиболов и пироксенов, сфеном, лейкоксеном и гетитом. В незначительных количествах присутствуют хлоритоид, брукиит, гематит, апатит, турмалин, циркон, карбонаты. В некоторых пробах отмечаются силлиманит, хромшпинелиды, ставролит и рутил. Относительно однородный литологический состав осадков свидетельствует о стабильной обстановке осадконакопления во время их образования [Вологина и др., 2023].

Химический состав осадков по разрезу колонки практически однородный. Содержание макроэлементов в осадках варьирует незначительно: стандартное отклонение от медианного значения меняется от 0.00 у марганца, до 0.34 у кремния. Распределение микроэлементов более сложное, и стандартное отклонение изменяется от 0.1 до 0.8, а у Li, V, Cr, Ni, Cu, Zn, As, Rb, Sr, Zr, Ba, Pb — в пределах 1.0—28.7. Тем не менее содержание элементов, за исключением Si, Na, As, не превышает величину их кларка в глинистых сланцах [Интерпретация..., 2001].

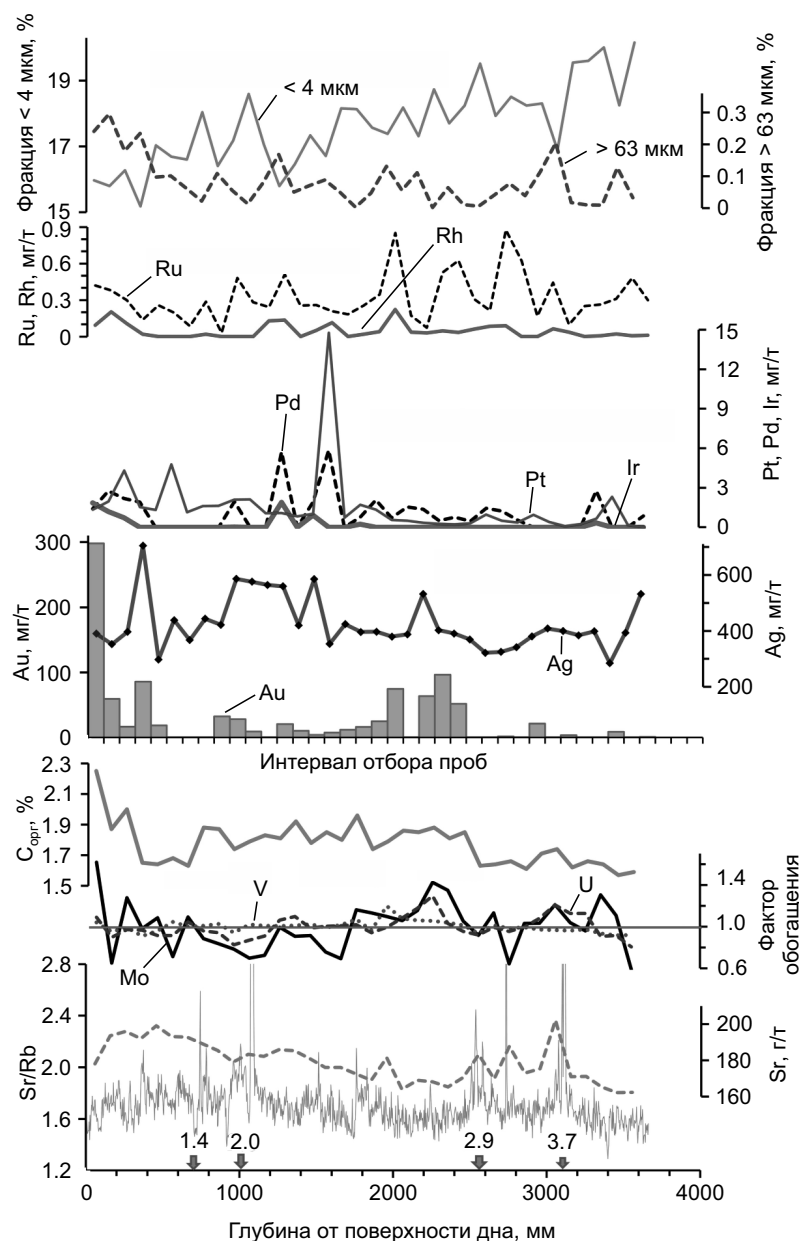


Рис. 2. Содержания благородных металлов и некоторые особенности вещественного состава голоценовых отложений колонки LV77-1.

Стрелками с цифрами показаны места радиоуглеродных датировок и возраст осадков (тыс. лет). Содержания БМ представлены в табл. 2. Интервал отбора проб 10 см. Содержания Sr как показателя биопродуктивности, а также Mo, V, U, Al, использованные для расчета факторов обогащения, по [Scholz et al., 2017], получены для этих же проб атомно-эмиссионной спектроскопией. Значения Sr/Rb показаны по результатам рентгенофлуоресцентного сканирования с шагом 3 мм — демонстрируют наличие раковин моллюсков.

Для некоторых редких элементов (Mo, V, U), являющихся индикаторами аноксидных условий, были рассчитаны факторы обогащения (EF) как отношение нормированных по алюминию содержаний в пробе (Me/Al) к региональному литогенному фону [Scholz et al., 2017]:

$$Me_{EF} = (Me/Al)/(Me/Al)_{фон},$$

где $(Me/Al)_{фон}$ — региональный литогенный фон; в данном случае определялся как среднее значение по колонке: для Mo — $0.355 \cdot 10^{-4}$; V — $18.256 \cdot 10^{-4}$; U — $0.389 \cdot 10^{-4}$. Для молибдена это значение оказалось близко величине ($0.338 \cdot 10^{-4}$), полученной для поверхностных проб донных осадков всего Чукотского моря [Astakhov et al., 2015].

Таблица 2.

**Содержание благородных металлов (10^{-7} %), $C_{\text{орг}}$ (%)
и гранулометрический состав (%) осадков в колонке LV77-1**

Интервал, см	Ru	Rh	Pd	Ir	Pt	Au	Ag	$C_{\text{орг}}$	Pl	A	Ps
5	0.42	0.09	1.40	1.85	1.34	298.22	390.28	2.30	15.97	83.79	0.24
15	0.38	0.20	2.76	1.20	1.97	59.45	352.67	1.90	15.79	83.91	0.30
25	0.30	0.11	2.18	0.71	4.31	16.82	396.72	2.00	16.27	83.55	0.18
35	0.14	0.02	1.91	0.00	1.54	85.92	704.60	1.70	15.18	84.58	0.23
45	0.26	0.00	0.00	0.00	1.31	18.68	298.05	1.60	17.03	82.87	0.10
55	0.20	0.00	0.00	0.00	4.78	0.00	438.27	1.70	16.69	83.20	0.10
65	0.09	0.00	0.00	0.00	1.14	0.00	367.10	1.60	16.60	83.34	0.06
75	0.29	0.02	0.00	0.00	1.62	0.00	443.42	1.90	18.04	81.94	0.02
85	0.03	0.00	0.00	0.00	1.64	32.59	421.65	1.90	16.41	83.49	0.11
95	0.48	0.00	1.95	0.01	2.10	28.26	585.78	1.70	17.18	82.76	0.06
105	0.28	0.00	0.00	0.00	2.11	8.94	575.51	1.80	18.59	81.39	0.01
115	0.24	0.13	0.00	0.00	1.07	0.00	564.28	1.80	17.05	82.86	0.08
125	0.51	0.14	5.72	1.89	1.09	20.42	559.03	1.80	15.80	84.03	0.17
135	0.26	0.00	0.00	0.00	0.84	10.32	420.06	1.90	16.46	83.49	0.05
145	0.26	0.05	1.91	0.91	1.03	3.99	585.32	1.80	17.33	82.60	0.07
155	0.21	0.11	5.85	0.00	14.77	7.59	353.74	1.90	16.71	83.20	0.09
165	0.18	0.00	0.00	0.00	0.74	11.87	424.17	1.80	18.16	81.80	0.05
175	0.26	0.02	0.76	0.24	1.72	16.14	395.95	2.00	18.14	81.86	0.00
185	0.35	0.04	2.07	0.00	1.33	24.98	397.13	1.70	17.57	82.38	0.05
195	0.85	0.22	0.73	0.00	0.55	74.76	379.78	1.80	17.38	82.48	0.13
205	0.17	0.04	1.53	0.00	0.49	0.00	388.00	1.90	18.18	81.77	0.06
215	0.07	0.03	1.37	0.00	0.35	63.72	531.90	1.90	17.31	82.58	0.11
225	0.53	0.05	0.50	0.00	0.27	96.22	402.71	1.90	18.73	81.26	0.00
235	0.63	0.03	0.77	0.00	0.23	51.87	390.48	1.80	17.71	82.23	0.06
245	0.31	0.06	0.46	0.00	0.30	0.00	369.42	1.90	18.24	81.74	0.01
255	0.22	0.08	1.44	0.00	0.96	0.00	321.62	1.60	19.52	80.48	0.01
265	0.88	0.09	1.22	0.00	0.50	1.68	324.80	1.60	17.93	82.03	0.04
275	0.62	0.00	0.54	0.00	0.36	0.00	341.51	1.70	18.51	81.41	0.08
285	0.17	0.00	0.00	0.00	0.94	21.30	380.69	1.60	18.24	81.72	0.04
295	0.44	0.06	0.00	0.00	0.41	0.00	408.42	1.70	18.30	81.58	0.11
305	0.10	0.04	0.00	0.00	0.10	3.72	399.43	1.70	16.89	82.90	0.20
315	0.25	0.00	0.00	0.00	0.25	0.00	384.37	1.60	19.55	80.43	0.02
325	0.26	0.01	2.78	0.34	0.65	0.00	398.33	1.70	19.61	80.38	0.01
335	0.31	0.02	0.03	0.00	2.32	8.62	284.62	1.60	20.01	79.98	0.01
345	0.48	0.01	0.00	0.00	0.18	0.00	393.45	1.60	18.25	81.62	0.13
355	0.30	0.01	0.85	0.00	0.00	0.95	531.74	1.60	20.16	79.81	0.03

Примечание. Здесь и далее: Полужирным шрифтом выделены содержания, превышающие кларковые в земной коре. Pl — пелит, A — алевроит, Ps — песок.

Содержание благородных металлов, органического углерода и гранулометрический состав осадков колонки приведены в табл. 2. Содержание $C_{\text{орг}}$ варьирует от 1.6 до 2.3 %. Более высокие значения $C_{\text{орг}}$ отмечаются в верхней части колонки (см. рис. 2). По сравнению с кларками земной коры [Интерпретация..., 2001] во всей толще осадка фиксируется накопление серебра (K_n до 9.65). Повышенные содержания золота (K_n до 85.21) наблюдается в большинстве проб осадка из этой 335 см колонки. Платина (K_n до 2.59) и иридий (K_n до 2.84) обогащают лишь отдельные слои осадка (см. табл. 2). На рисунке 2 прослеживается корреляция содержаний золота с содержанием $C_{\text{орг}}$ и величиной факторов накопления Mo, V, U. Значимые величины коэффициента корреляции золота определены с $C_{\text{орг}}$ (0.62) и фактором обогащения Mo (0.55). Для факторов накопления V, U значения коэффициента не значимые, но положительные.

Состав осадков и распределение БМ в колонке LV77-4. Колонка донных осадков LV77-4 длиной 315 см отображена в центральной части Южно-Чукотской котловины (см. рис. 1) в области распро-

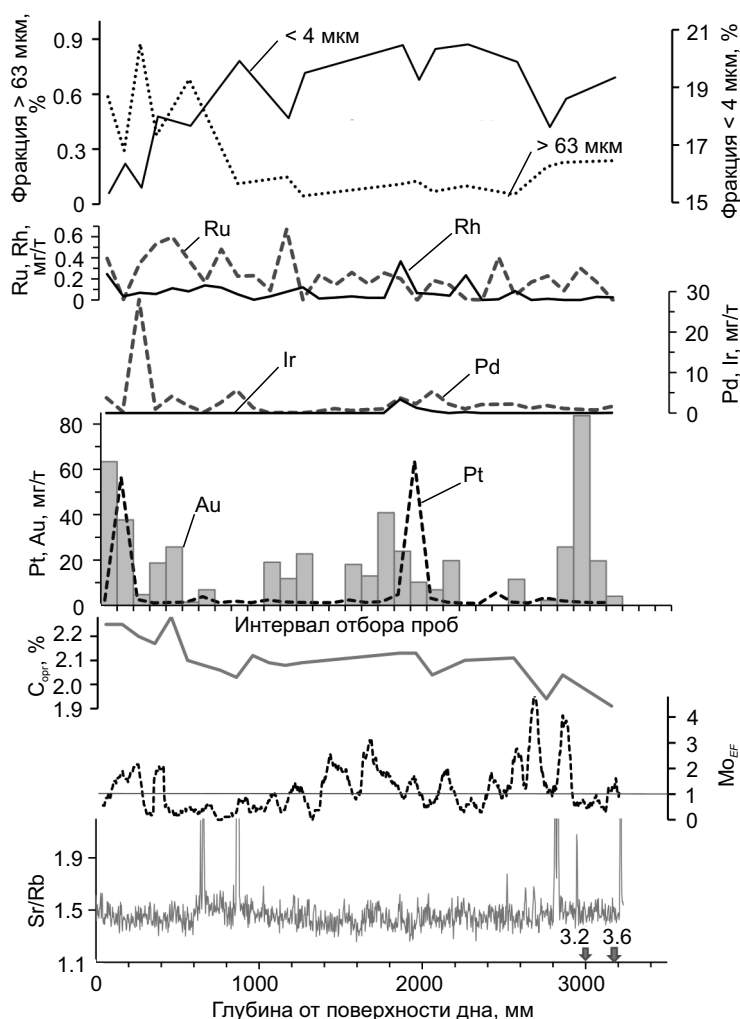


Рис. 3. Содержания благородных металлов и некоторые особенности вещественного состава голоценовых отложений колонки LV77-4.

Стрелками с цифрами показаны места радиоуглеродных датировок и возраст осадков (тыс. лет). Содержания БМ представлены в табл. 3. Интервал отбора проб 10 см. Значение фактора обогащения молибдена (Mo_{EF}) и Sr/Rb рассчитаны по результатам рентгенофлуоресцентного сканирования с шагом 3 мм и демонстрируют изменения редокс-условий придонных вод (Mo_{EF}) и наличие раковин моллюсков (Sr/Rb).

странения тихоокеанских вод и накопления осадков, обогащенных диатомеями и органическим углеродом [Astakhov et al., 2015]. Осадки представлены однородными пелитовыми алевроитами черного, темно-серого, оливково-серого или зеленовато-серого цвета с пятнами и линзами более светлого цвета [Колесник и др., 2023a]. Часто в осадке фиксируются остатки полуразложившейся ракушки. Содержание алевроита составляет 79.4—84.1 %, пелита — 15.3—20.5 %, песка — 0.004—0.9 %. Более высокое содержание песка и алевроита отмечается в верхней части колонки, а пелита — в нижней (рис. 3, табл. 3).

Содержание благородных металлов, органического углерода и гранулометрический состав осадков колонки приведены в табл. 3. По сравнению с

кларками земной коры [Интерпретация..., 2001] в большинстве проб осадка наблюдается накопление золота (K_n до 23.89). Платина (K_n до 10.67), палладий (K_n до 3.11) и иридий (K_n до 5.12) обогащают лишь отдельные слои (см. табл. 3). Причем содержания Pt, Ir и Pd здесь выше, а Au ниже по сравнению с колонкой LV77-1. Видимая корреляция между содержаниями БМ и гранулометрическим составом осадков (см. рис. 3) отсутствует. Прослеживается зависимость между содержанием золота и значениями Mo_{EF} , определенная по вышеприведенной формуле, но с использованием результатов рентгенофлуоресцентного сканирования с шагом 3 мм (см. рис. 3).

Минералогия БМ. Для выяснения форм нахождения БМ в осадке были отобраны 4 пробы из интервалов осадков с высоким содержанием золота (колонка LV77-1, интервалы 0—10, 40—50, 190—200 см; колонка LV77-4, интервал 290—300 см) и 1 проба — фоновая (колонка LV77-1, интервал 110—120 см), где содержание золота минимальное. Подготовленные препараты изучались под сканирующим электронным микроскопом с микрозондовой приставкой с помощью рентгеноспектрального электронно-зондового микроанализа. Микрозондовая съемка показала наличие в осадках колонок LV77-1 и LV77-4 минералов БМ. Это редкие мелкие зерна различной формы, размер которых не превышает 4—5 мкм (рис. 4, а, б). Минералы фиксировались и в песчаной, и в алевроитовой фракциях без какой-либо четкой привязки к той или другой. Максимальное количество находок (14 зерен Ag) отмечено в песчаной фракции пр. LV77-1 (110—120 см). Судя по химическому составу всех проанализированных зерен, чаще всего в осадках встречается серебро в виде оксидов, реже — в виде сульфатов (рис. 5). В верхних 10 см колонки LV77-1 обнаружены кислородные соединения серебра и золота (Au-Ag-Cu-Zn-O, Au-Cu-Zn-O, Ag-Hg-O, Ag-O), содержащие существенное количество меди, цинка, ртути. В качестве постоянной примеси в минералах БМ регистрируются медь и цинк, часто уран, иногда торий, теллур, сера, хлор (см. рис. 5).

Кроме БМ в осадках присутствует значительное количество фрамбоидального пирита разной степени агрегации (см. рис. 4, в, г). Агрегаты могут достигать размеров 50×50 мкм ($d = 70$ мкм). Для

Таблица 3.

**Содержание благородных металлов (10^{-7} %), $C_{орг}$ (%)
и гранулометрический состав осадков (%) колонки LV77-4**

Интервал, см	Ru	Rh	Pd	Ir	Pt	Au	$C_{орг}$	Pl	A	Ps
5	0.39	0.25	3.76	0.00	1.82	63.41	2.25	15.33	84.08	0.59
15	0.01	0.03	0.33	0.00	53.86	37.72	2.25	16.35	83.36	0.29
25	0.35	0.07	28.03	0.00	2.13	4.73	2.20	15.51	83.61	0.87
35	0.53	0.06	0.96	0.00	0.71	18.70	2.17	17.99	81.64	0.38
45	0.60	0.11	4.12	0.00	0.97	25.74	2.28	17.66	81.65	0.68
55	0.38	0.08	1.77	0.00	0.99	1.46	2.10	н.а.	н.а.	н.а.
65	0.17	0.14	0.17	0.00	3.38	6.83	2.08	»	»	»
75	0.48	0.12	2.52	0.00	0.81	0.00	2.06	»	»	»
85	0.23	0.05	5.64	0.00	1.46	0.00	2.03	19.91	79.97	0.11
95	0.23	0.00	1.33	0.00	0.85	0.00	2.12	н.а.	н.а.	н.а.
105	0.09	0.03	0.00	0.00	1.92	19.03	2.09	»	»	»
115	0.67	0.08	0.15	0.00	1.10	11.83	2.08	17.93	81.92	0.15
125	0.00	0.12	0.00	0.00	0.92	22.70	2.09	19.50	80.45	0.04
135	0.24	0.02	0.41	0.00	0.87	0.00	н.а.	н.а.	н.а.	н.а.
145	0.14	0.02	1.06	0.00	0.84	0.00	»	»	»	»
155	0.26	0.04	0.61	0.00	1.96	18.05	»	»	»	»
165	0.15	0.02	0.83	0.00	0.97	12.96	»	»	»	»
175	0.26	0.02	1.03	0.00	1.20	40.88	»	»	»	»
185	0.20	0.37	3.76	3.33	4.23	23.91	2.13	20.47	79.42	0.11
195	0.00	0.07	2.28	1.29	60.80	10.20	2.13	19.26	80.61	0.13
205	0.19	0.06	5.34	0.43	2.61	6.90	2.04	20.33	79.60	0.07
215	0.14	0.04	2.21	0.00	1.02	19.75	н.а.	н.а.	н.а.	н.а.
225	0.01	0.23	1.03	0.20	0.61	0.00	2.10	20.49	79.41	0.10
235	0.00	0.00	2.07	0.00	0.49	0.00	н.а.	н.а.	н.а.	н.а.
245	0.41	0.01	2.14	0.00	5.00	0.00	»	»	»	»
255	0.04	0.08	2.22	0.00	1.06	11.54	2.11	19.88	80.06	0.05
265	0.17	0.00	1.14	0.00	0.77	0.00	н.а.	н.а.	н.а.	н.а.
275	0.23	0.01	1.85	0.00	2.82	2.23	1.94	17.62	82.17	0.20
285	0.09	0.00	1.16	0.00	1.62	25.73	2.04	18.60	81.17	0.23
295	0.30	0.00	0.89	0.00	1.16	83.63	н.а.	н.а.	н.а.	н.а.
305	0.17	0.03	0.73	0.00	0.78	19.65	»	»	»	»
315	0.00	0.03	1.60	0.05	0.90	3.97	1.91	19.34	80.42	0.24

Примечание. н.а. — не анализировалось.

оценки распространенности в осадках пирита проводилось сопоставление карт распределения серы и железа, полученных в режиме сканирования заданной области пробы при заданном увеличении (фр. > 63 мкм, увел. 60; фр. 4—63 мкм, увел. 95). При этом вычислялись площадь сканирования ($S_{скан}$), площадь наложения серы на железо (S_{Fe-S} , мм²) и процент от площади сканирования, занимаемый областью наложения серы на железо (S_{Fe-S} , %). В результате на примере более подробно изученной колонки LV77-1 установлено, что минимальное количество пирита в виде единичных мелких зерен характерно для верхних 10 см осадочного разреза. В нижележащих горизонтах пирита становится больше, степень агрегации зерен увеличивается. В песчаной фракции максимум приходится на интервал 110—120 см (S_{Fe-S} = 0.0684 %), в алевритовой — на 190—200 см (S_{Fe-S} = 1.5860 %). Среднее значение для песчаной фракции обеих изученных колонок составляет 0.0406 %, для алевритовой — 0.5174 %. Очевидно, что главным носителем пирита в осадках является алевритовая фракция.

ОБСУЖДЕНИЕ

Общие тенденции распределения БМ. При первичном анализе содержаний БМ в изученных колонках (см. табл. 2, 3; рис. 2, 3) можно отметить крайнюю неравномерность распределения платины,

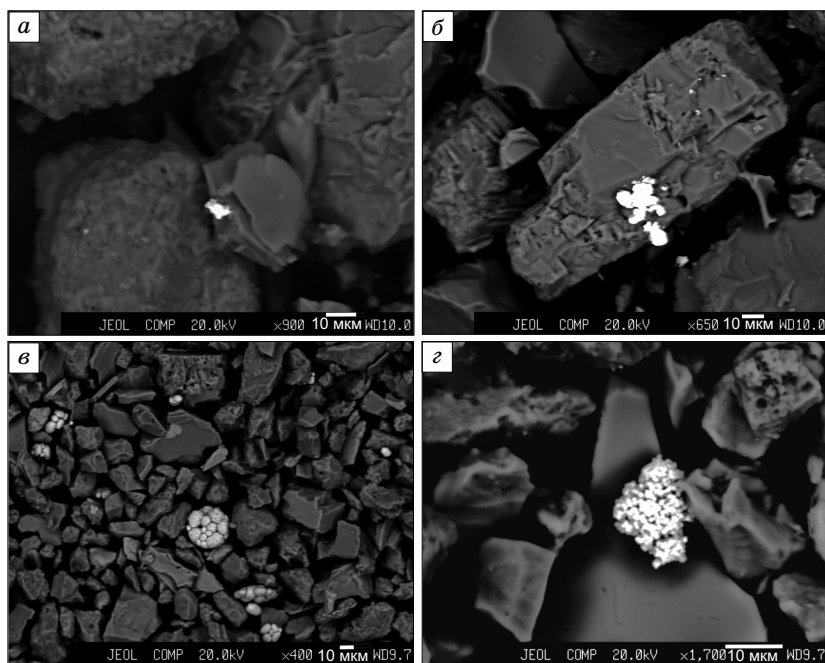


Рис. 4. Морфология минералов БМ и пирита (выделения белого, светло-серого цвета) в осадках колонки LV77-1-1, Чукотское море (вид в отраженных электронах):

a, б — оксиды серебра на поверхности калиевого полевого шпата, интервал 110—120 см, фракция > 63 мкм; *в, з* — фрамбоиды пирита в массе породообразующих минералов, интервал 190—200 см, фракция 4—63 мкм.

палладия и иридия по разрезу и обогащение ими осадков колонки LV77-4, отобранной в зоне распространения тихоокеанских вод. Максимальные содержания Pt, Pd и Ir в этой колонке 60.8, 28.0 и 3.33 мг/т, тогда как в колонке LV77-1 они составляют 14.8, 5.7 и 1.89 мг/т соответственно. В поверхностном слое осадков зерна платины и палладия были встречены [Колесник и др., 2018] именно в зоне распространения тихоокеанских вод (см. рис. 1). За исключением аномальных пиковых значений содержания Pt, Pd и Ir в обеих колонках остаются на уровне кларковых для земной коры (см. табл. 2, 3). В распределении других минералов платиновой группы (Rh, Ru) явно выраженной тенденции не наблюдается, содержания их не превышают кларковые для земной коры. Возможными источниками платиноидов в илистых осадках Чукотского моря могут быть россыпные месторождения платины Дайм Крик на восточном берегу Берингова пролива (западное побережье п-ова Сьюард) [Кутырев и др., 2020].

Распределение серебра изучено только в колонке LV77-1. Несмотря на то, что для всех проб характерно его повышенное содержание (K_n 3.9—9.7), оно не демонстрирует единой тенденции распределения. Учитывая наличие минеральных форм в виде сульфатов и слабоокисленных самородных зерен с примесью Au, Cu, Zn и Hg (см. рис. 5), можно предполагать накопление его как аллотигенным, так и аутигенным путем. В распределении золота по обоим колонкам, за исключением интервала 0—10 см колонки LV77-1, проявляется общий фон от 0 до 80—90 мг/т (см. табл. 2, 3; рис. 2, 3), в пределах которого содержания изменяются с некоторой периодичностью. Если принять равномерную скорость осадконакопления в колонке LV77-4 (см. рис. 3) и проинтерполировать датировки в колонке LV77-1 (см. рис. 2), эту периодичность можно оценить примерно в тысячу лет. Такая цикличность характерна, например, для вариаций общей солнечной инсоляции на этой широте [Darby et al., 2012]. От величины этого параметра зависят как процессы эрозии и выноса материала с суши, так и процессы на шельфе (ледовитость, биопродуктивность, стратификация вод...). Обе колонки отобраны в зоне, где летом придонные воды обедняются кислородом (см. рис. 1) из-за расходования его на окисление накапливающегося органического вещества [Обзор..., 2008]. Кроме того, повышенные содержания золота в колонках совпадают с повышенными содержаниями $C_{орг}$ и значениями факторов накопления Mo, V, U, что считается признаком аноксидности среды осадконакопления [Холодов, Недумов, 2005; Scholz et al., 2017].

Вышесказанное определяет необходимость более детального рассмотрения способов накопления БМ и роль при этом органического вещества. Применение современных аналитических методов определения следовых содержаний благородных металлов (золота и платиноидов) позволило ученым разных стран определить концентрации этих элементов в морских и океанических водах, особенности переноса и накопления в осадках. В морскую воду БМ поступают как в виде растворенных и частично

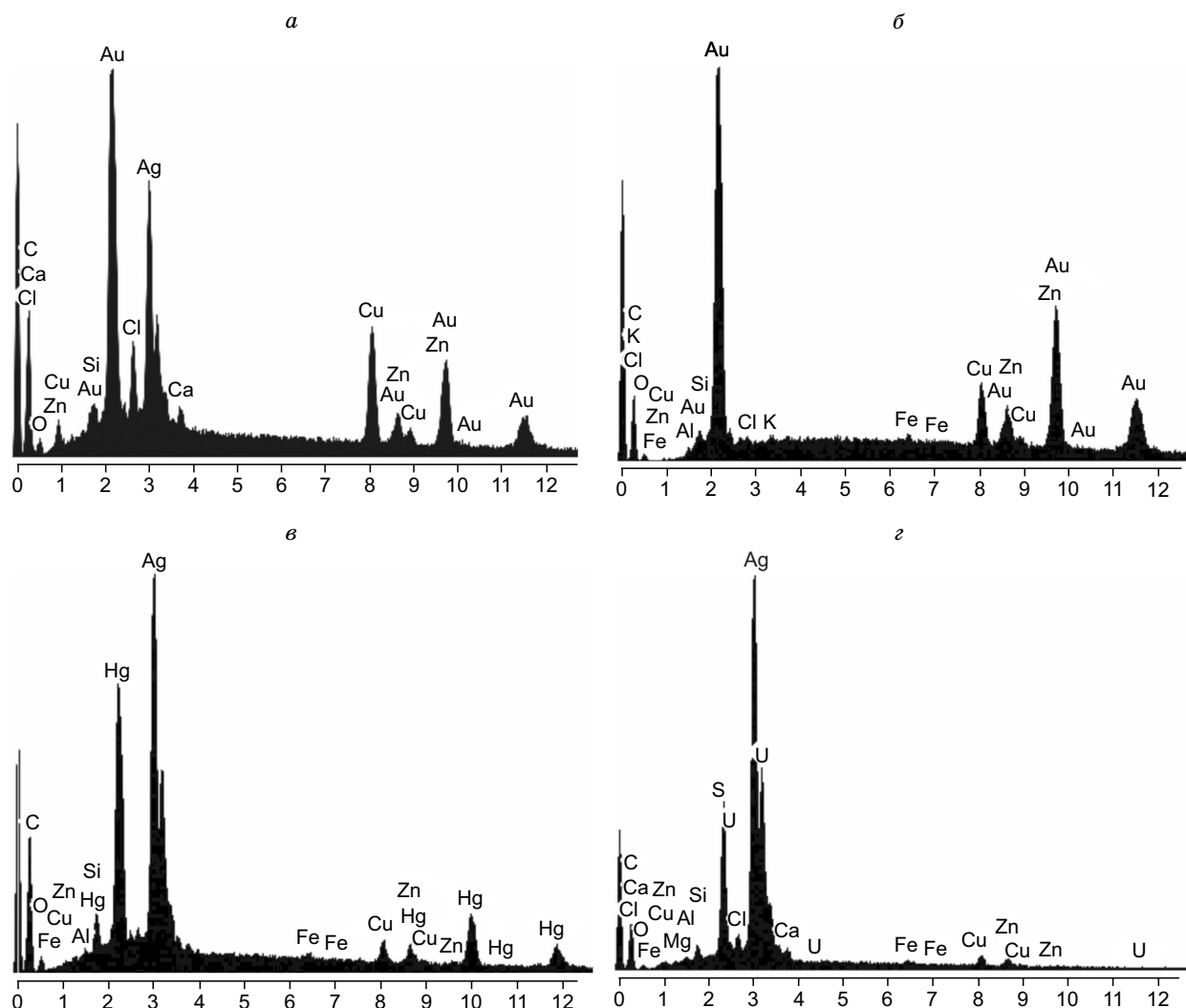


Рис. 5. Энергодисперсионные рентгеновские спектры минералов БМ в осадочных разрезах Чукотского моря (ось абсцисс — энергия, кэВ; ось ординат — интенсивность):

а — кислородное соединение золота и серебра с существенным содержанием меди и цинка и примесью хлора; *б* — кислородное соединение золота с медью и цинком; *в* — кислородное соединение серебра и ртути с примесью меди и цинка; *г* — сульфат серебра с примесью меди, цинка и урана.

гидролизированных форм, так и в виде тонкодисперсных (вплоть до наноразмерных) металлических частиц. Экспериментальные исследования показали, что растворенные металлы образуют комплексы с кислородсодержащими органическими лигандами, а также концентрируются живым веществом (биогенное концентрирование). Устойчивые соединения БМ с органическими лигандами обеспечивают принципиальную возможность концентрирования и миграции БМ в составе органоминеральных соединений и осадении их в процессе седиментогенеза [Goldberg, Koide, 1990; Кизильштейн, 2000; Варшалл и др., 2000; Кубракова и др., 2017, 2022; и др.]. Распад органического вещества под воздействием микроорганизмов начинается уже в верхних слоях осадка на самых ранних стадиях диагенеза [Тиссо, Вельте, 1981].

Возможность антропогенного обогащения золотом. В верхних 10 см осадка колонки LV77-1 установлено аномальное для изученных проб содержание золота (0.3 г/т), совпадающее также с максимальным содержанием $C_{\text{орг}}$ (см. рис. 2). Это обогащение проявлено только в колонке, находящейся ближе к побережью в зоне разноса сибирским прибрежным течением осадочного вещества, поступающего с суши (см. рис. 1). Учитывая, что только в этой пробе обнаружено самородное золото (см. рис. 5), можно предполагать, что произошло дополнительное поступление золота с суши из-за ведущейся в XX в. разработки россыпных месторождений на Чукотке. При этом вместе с «тонким» золотом, не улавливаемым при добыче, и органоминеральными соединениями может выноситься и накапливаться в осадках

древнее органическое вещество четвертичных отложений. Согласно определенной скорости осадконакопления в этой точке (0.43 мм/год) [Астахов и др., 2018], верхние 10 см осадков накопились за 220 лет, что исключает техногенное влияние на более низкие горизонты осадка.

Статистический анализ распределения БМ. Для выявления зависимостей между содержаниями БМ, макро- и микроэлементов, $C_{орг}$, гранулометрическим составом отложений для колонки LV77-1 был выполнен корреляционный анализ по всем изученным параметрам. Значимая положительная корреляция благородных металлов установлена только для гранулометрических фракций, $C_{орг}$ и отдельных микроэлементов (Mo, Ni, Cu). Все БМ, за исключением Ru, имеют в разной степени значимости отрицательные связи с пелитовой фракцией и положительные корреляции с песчаной или алевритовой фракцией.

Для выборки по 36 пробам и 26 переменным, включающей БМ, гранулометрические фракции, $C_{орг}$ и химические элементы, имеющие достаточно хорошую положительную или отрицательную корреляцию с БМ ($> \pm 0.2$), был выполнен *R*-факторный анализ с выделением новых переменных — факторов, определяющих вклад в изменчивость выборки отдельных переменных или их групп (рис. 6). Фактор 1, дающий 17 % изменчивости выборки, определяется вариациями гранулометрического состава осадков. Факторы 3 и 4, дающие 16 и 12 % изменчивости выборки, определяются вариациями содержания групп элементов, накапливающихся в самых тонкозернистых фракциях (Hf-Co-U-Sb-Li-Mn) и в компонентах (полевые шпаты, карбонаты) алевритовых фракций осадка (V-Cu-K-Mg- $C_{орг}$).

Благородные металлы, являющиеся определяющими для факторов 4—7, суммарно дают 31 % изменчивости выборки. Вклад различных БМ в эти факторы и соотношение/корреляция их с другими пе-

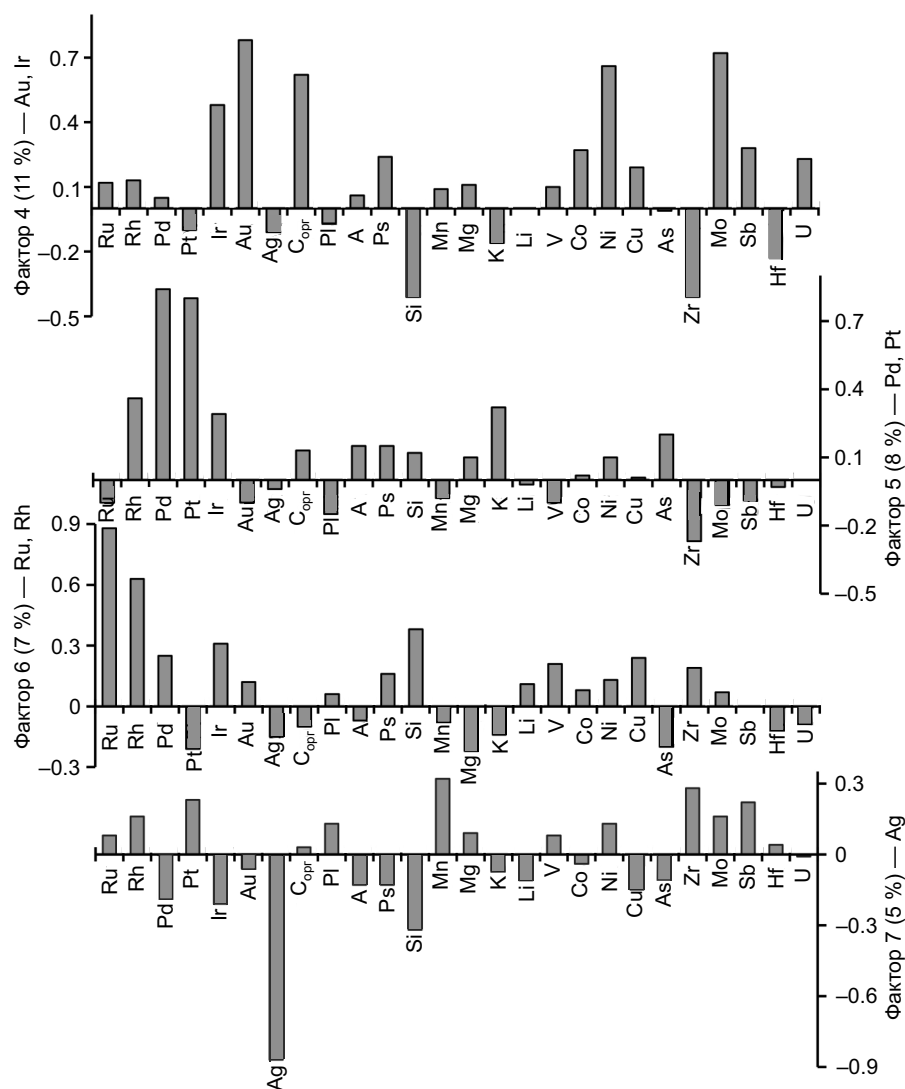


Рис. 6. Значения факторных нагрузок факторов 4—7 (суммарный вклад в изменчивость выборки 31 %) для химических элементов и других параметров (Ps — песок, A — алеврит, Pl — пелит) осадков колонки LV77-1.

ременными демонстрируется на рис. 6. Серебро (фактор 7), в отличие от платиноидов и золота, дает отрицательный вклад в изменчивость выборки, что может свидетельствовать об иных источниках или способах накопления его в осадках. В факторе 7 серебро ассоциирует с песчаной и алевритовой фракциями, а также с кремнием (см. рис. 6), являющимся характерным элементом этих фракций [Астахов и др., 2013]. Можно предполагать, что Ag накапливается в осадках преимущественно совместно с грубо-обломочными терригенными компонентами, но многообразие форм его нахождения не позволяет обобщать столь простой механизм.

В факторах 6 и 5, дающих 7 и 8 % изменчивости выборки соответственно, определяющую роль играют платиноиды Ru, Rh и Pt, Pd (см. рис. 6). Они ассоциируют с крупными фракциями осадков — песчаной (Ru, Rh) и песчано-алевритовой (Pt, Pd), а также с химическими элементами, характерными для этих фракций. В факторе 6 платиноиды группируются с Si и Zr, в факторе 5 Ru и Rh — с калием, типичным для полевых шпатов, накапливающихся в алевритовых фракциях.

Наиболее сложная интерпретация факторных нагрузок в факторе 4. В нем Au и Ig также ассоциируют с содержанием песка, но не ассоциируют с элементами (Si, K, Zr), характерными для обломочных песчаных фракций. Это дает основание предполагать ассоциацию этих БМ с пиритом, составляющим значительную часть фракции 4—63 мкм. Наиболее значимые и очень сильные связи Au и Ig имеют с $C_{орг}$ и элементами, накапливающимися совместно с органическим углеродом в аноксидных условиях (Mo, V, U, в меньшей степени Ni), а также с элементами, сорбирующимися аутигенными пиритами (Sb, Cu, Ni, Co) [Астахова, Разжигаева, 1988]. В какой-то мере это согласуется с установленной периодичностью накопления золота и корреляцией его содержания с факторами обогащения Mo, U, V (см. рис. 2).

Благородные металлы и органическое вещество. Результаты проведенного на примере колонки LV77-1 факторного анализа (см. рис. 6) и особенности распределения БМ в колонках (см. рис. 2, 3) позволяют выделить, по крайней мере, три процесса накопления/концентрирования золота в илистых отложениях Южно-Чукотской равнины: концентрирование в результате гидравлической дифференциации выносимого с суши «тонкого» золота; биохимическое накопление выносимого с суши растворенного или находящегося в составе органоминеральных соединений золота; концентрирование двумя вышеуказанными способами в условиях интенсивного выноса металла с суши в период разработки россыпных месторождений. Для оценки вероятности проявления этих процессов был выполнен корреляционный и факторный анализ на примере выборок, включающих только БМ, гранулометрические фракции и $C_{орг}$, по колонкам LV77-1 и LV77-4 (36 и 32 пробы, 11 и 9 переменных соответственно) (рис. 7, а, в) и без учета верхних двух проб, наиболее обогащенных $C_{орг}$ и с возможным антропогенным «загрязнением» (см. рис. 7, б, г).

По результатам корреляционного (табл. 4) и R-факторного анализов (см. рис. 7) полных выборок по колонкам LV77-1 и LV77-4 (36 и 32 пробы соответственно) выделяется полиэлементная ассоциация II (см. рис. 7, а, в), включающая Au и $C_{орг}$, которые устойчиво группируются с крупными гранулометрическими фракциями. В колонке LV77-4 в эту ассоциацию (II) объединены Au, $C_{орг}$ и фракции алеврита и песка (см. рис. 7, в), а в колонке LV77-1 вместе с Au и $C_{орг}$ входит Ig (см. рис. 7, а). Серебро, изученное в колонке LV77-1, тяготеет только к крупным гранулометрическим фракциям и образует с ними одну ассоциацию III (см. рис. 7, а). Платиноиды в осадках обеих колонок хуже коррелируют с крупными фракциями осадков, чем золото и серебро, и формируют одну (см. рис. 7, а) или две полиэлементные ассоциации (см. рис. 7, в). В колонке LV77-1 иридий связан как с другими платиноидами, так и с группой Au- $C_{орг}$ и включен в ассоциацию II и в ассоциацию I (см. рис. 7, а). Кроме того, он имеет хорошую корреляцию с крупными гранулометрическими фракциями. В колонке LV77-4 иридий и рений образуют одну ассоциацию III и имеют большее сродство с пелитовой фракцией, чем с Ps и A. Для него характерно отрицательное значение фактора 1 (см. рис. 7, б, в) и слабая (незначимая) положительная корреляция с пелитом.

Для выборок по колонкам LV77-1 и LV77-4, не учитывающих верхние 20 см осадка (см. рис. 7, б, г), выделенные ассоциации платиноидов и серебра в общем виде сохраняются, но исчезает ассоциация II (Au- $C_{орг}$ -Ir-алеврит-песок). Положительные корреляционные связи между этими элементами сохранились, но стали незначимыми (см. табл. 4, б, в). В колонке LV77-4, судя также и по значениям фактора 1, ассоциация золота и $C_{орг}$ с крупными фракциями значительно ухудшилась (см. рис. 7, в). Таким образом, исключение из массива данных двух поверхностных проб осадков, где есть возможность антропогенного «загрязнения», приводит к выводу, что природное распределение золота мало зависит от гранулометрического состава осадков и содержания в нем $C_{орг}$. В поверхностном слое осадков золото находится в очень близком сродстве с $C_{орг}$ за счет предположительно его биогеохимического накопления последним или их совместным накоплением вследствие увеличения выноса с суши из-за разработки россыпей.

Совместное накопление Au- $C_{орг}$ более подходит для колонки LV77-1, отобранной вблизи материка в зоне разноса выносимой с суши взвеси (см. рис. 1). Колонка LV77-4 удалена от материка и нахо-

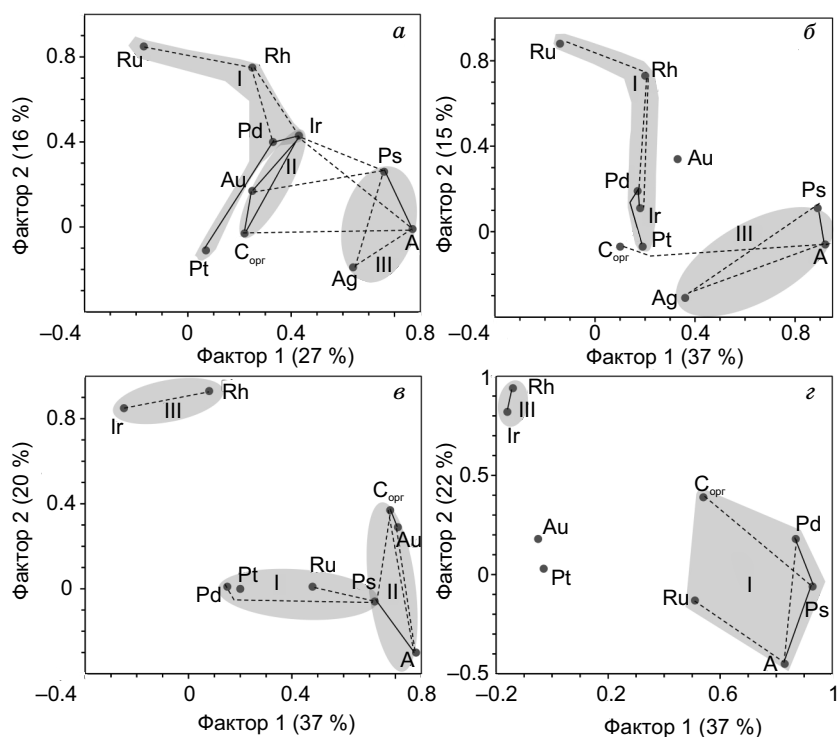


Рис. 7. Факторные диаграммы в пространстве факторов 1 и 2, отражающие взаимосвязи БМ с гранулометрическими фракциями (Ps — песок, А — алевроит, PI — пелит) и органическим углеродом (C_{ogr}) в осадках колонок LV77-1 (а, б) и LV77-4 (в, з).

а, в — все пробы ($n = 36$ и 32), б, з — без проб 0—20 см ($n = 34$ и 30). Серой заливкой и латинскими цифрами обозначены полиэлементные ассоциации, сплошными линиями — наиболее сильные положительные корреляционные связи, штриховыми — прочие значимые положительные связи. Фракция пелита (PI) не показана на диаграммах, так как по фактору 1 на всех диаграммах имеет значение в интервале от -0.8 до -0.9 и не имеет значимых корреляционных связей с другими переменными.

дится в зоне поступления тихоокеанских вод, которые выносят в Чукотское море большое количество биогенного материала из северной части Берингова моря, что связано с очень сильным цветением фитопланктона [Павлидис, 1982]. В связи с этим имеет смысл рассмотреть возможность накопления золота в составе органического вещества биогенных остатков в виде органоминеральных соединений или в виде тонкодисперсных металлических включений, с последующим высвобождением или перераспределением их в ходе раннего диагенеза. Ранее в Чукотском море было установлено наличие мелких включений самородных Au (0.4 — 3.1 мкм) и Ag (1.8 — 8.3 мкм) в древесине и растительных остатках, захороненных в плейстоценовых отложениях [Горячев и др., 2020]. Нахождение же органоминеральных соединений золота в органическом веществе и возможность его совместной транспортировки широко обсуждаются применительно к современным и древним месторождениям [Пашкова и др., 1988; Кизильштейн, 2000; Кубракова и др., 2017].

Все БМ имеют положительные корреляционные связи с органическим углеродом в той или иной степени значимости. При этом значимые связи с Au (0.62) и Ir (0.51) (колонка LV77-1, см. табл. 4, а) и с Au (0.63) (колонка LV77-1, см. табл. 4, в) характерны лишь для верхнего слоя осадочных колонок. Это указывает на возможность накопления этих элементов в составе органических соединений в процессе седиментогенеза. Ослабление этих связей в нижних частях колонок может быть связано с разложением микроорганизмами отложенного органического вещества, начинающимся с момента его захоронения в процессе раннего диагенеза. Это сопровождается выносом металлов из ОВ и их миграцией [Goldberg, Koide, 1990; Colodner et al., 1992]. В модельных сорбционных экспериментах выявлено, что растворенные формы БМ концентрируются на геохимических барьерах, основными из них являются оксиды и оксигидроксиды железа [Кубракова и др., 2011, 2012, 2017], которые могут служить коллекторами неорганических форм БМ.

В последующем, в анаэробных условиях при воздействии сульфатредуцирующих бактерий в осадке происходит преобразование оксидов железа и формирование аутигенного пирита, который со-

Таблица 4. Корреляционные матрицы химических элементов в осадках станций LV77-1 и LV77-4

α											β										
Элемент	Ru	Rh	Pd	Ir	Pt	Au	Ag	Pl	A	Ps	Элемент	Ru	Rh	Pd	Ir	Pt	Au	Ag	Pl	A	Ps
Ru	1										Ru	1									
Rh	0.43	1									Rh	0.46	1								
Pd	0.10	0.47	1								Pd	0.09	0.44	1							
Ir	0.14	0.47	0.54	1							Ir	0.10	0.35	0.62	1						
Pt	-0.18	0.20	0.54	0.01	1						Pt	-0.18	0.21	0.55	0.01	1					
Au	0.17	0.26	0.10	0.53	-0.05	1					Au	0.19	0.20	0.08	-0.05	-0.09	1				
Ag	-0.19	-0.09	0.17	0.13	-0.08	0.06	1				Ag	-0.18	-0.02	0.20	0.30	-0.08	0.29	1			
Pl	0.10	-0.34	-0.33	-0.44	-0.27	-0.37	-0.30	1			Pl	0.15	-0.22	-0.29	-0.30	-0.28	-0.30	-0.37	1		
A	-0.11	0.32	0.32	0.42	0.27	0.36	0.30	-1.00	1		A	-0.15	0.22	0.29	0.30	0.28	0.29	0.37	-1.00	1	
S	0.01	0.48	0.30	0.56	0.09	0.49	0.17	-0.76	0.73	1	S	-0.06	0.29	0.24	0.29	0.11	0.28	0.34	-0.73	0.71	1
C _{опр}	-0.04	0.32	0.22	0.51	0.20	0.62	0.07	-0.43	0.43	0.32	C _{опр}	-0.12	0.25	0.22	0.21	0.25	0.25	0.16	-0.34	0.35	0.05

α											β										
Элемент	Ru	Rh	Pd	Ir	Pt	Au	Ag	Pl	A	Ps	Элемент	Ru	Rh	Pd	Ir	Pt	Au	Ag	Pl	A	Ps
Ru	1										Ru	1									
Rh	0.06	1									Rh	-0.07	1								
Pd	0.19	-0.03	1								Pd	0.16	-0.05	1							
Ir	-0.14	0.66	-0.03	1							Ir	-0.16	0.76	-0.05	1						
Pt	-0.37	-0.18	-0.13	0.19	1						Pt	-0.28	-0.06	-0.06	0.33	1					
Au	0.18	0.35	-0.19	0.03	0.15	1					Au	0.23	0.23	-0.25	0.28	-0.05	1				
Pl	-0.44	0.17	-0.41	0.40	-0.14	-0.54	1				Pl	-0.58	0.43	-0.60	0.39	0.08	-0.05	1			
A	0.42	-0.19	0.35	-0.40	0.17	0.55	-1.00	1			A	0.57	-0.47	0.55	-0.41	-0.06	0.03	-0.99	1		
S	0.52	-0.02	0.67	-0.26	-0.10	0.34	-0.81	0.75	1		S	0.52	-0.17	0.73	-0.23	-0.14	0.11	-0.84	0.77	1	
C _{опр}	0.36	0.35	0.23	0.04	0.28	0.63	-0.53	0.50	0.59		C _{опр}	0.47	0.35	0.34	0.14	0.11	0.48	-0.31	0.25	0.56	

Примечание. α , β — колонка LV77-1: α — все пробы ($n = 36$), β — без проб 0—20 см ($n = 34$); α , β — колонка LV77-4: α — все пробы ($n = 33$), β — без проб 0—20 см ($n = 31$). Полу жирным шрифтом выделены значимые значения коэффициента корреляции.

держит микропримеси различных металлов, в том числе Ag (определение содержания золота и платиноидов не проводилось) [Астахова, Разжигаева, 1988; Колесник и др., 2023б].

Выявленная в колонках LV77-1 и LV77-4 цикличность накопления золота требует дополнительного изучения с позиций изменения условий осадконакопления, изменчивости течений, абразионного и эрозийного стока с побережий. Наиболее перспективным представляется анализ изменчивости накопления органического вещества в связи с вариациями ледовитости, биопродуктивности и гидрохимии придонных вод. В современных обстоятельствах в изучаемом районе существуют аноксидные условия (см. рис. 1), что благоприятно для накопления C_{org} .

По результатам выполненного статистического анализа и минералогии отдельных проб можно предположить, что БМ в голоценовых осадках присутствуют в виде двух различных форм — кластогенной и хемотропной. Кластогенное серебро обнаружено практически по всей длине колонки LV77-1, а золото, вероятно, только в верхнем слое осадка. Ранее в поверхностном слое осадков Чукотского моря зерна благородных металлов — Ag, Au, Pt, Pd-Pt, а также соединения Au-Cu-Ag, Cu-Zn-Ag, Cu-Ag были обнаружены на нескольких станциях [Колесник и др., 2018]. Учитывая широкое распространение в прибрежно-морской зоне южной части Чукотского моря россыпных месторождений золота и серебра, можно предполагать, что именно они являются источником этих металлов и поступают с водами сибирского прибрежного течения в Южно-Чукотскую котловину. Платиноиды, вероятно, выносятся тихоокеанским течением из района Берингова пролива из россыпных месторождений платины Дайм Крик (западное побережье п-ова Сьюард) и, возможно, Гудньюс Бей на юго-западе п-ова Аляска [Кутырев и др., 2020].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований установлено значительное обогащение золотом и серебром относительно кларка в земной коре тонкозернистых алевропелитовых осадков южной части Чукотского моря с возрастом до четырех тысяч лет. Содержания элементов платиновой группы (Pd, Pt, Rh, Ir, Ru) меньше кларковых за исключением отдельных проб. Более высокие содержания золота отмечены вблизи побережья Чукотки в зоне преобладающего распространения вод сибирского прибрежного течения, содержания платиноидов повышены в зоне распространения тихоокеанских вод, выносящих осадочное вещество от берегов Аляски, где известны их сухопутные россыпи. При электронно-микроскопическом анализе в осадках изученных колонок самородные минералы серебра встречены по всем пробам, минералы золота только в поверхностном слое осадков колонки, наиболее близкой к побережью Чукотки.

Для всех элементов в той или иной степени проявлена положительная корреляция с содержаниями органического углерода и алевроитопесчаных фракций осадков. Для золота проявлена также связь с редокс-чувствительными элементами аноксидных обстановок (Mo, V, U) и синхронная с ними неясно выраженная периодичность накопления с интервалом около тысячи лет. Результаты многокомпонентного статистического анализа содержаний макро- и микроэлементов, БМ, органического вещества и гранулометрических фракций указывают на возможность накопления благородных металлов как в кластогенной, так и в хемотропной формах. Предполагается, что хемотропным (биогеохимическим) путем накапливается существенная часть золота, при этом возможна смена форм его нахождения в ходе раннего диагенеза осадков — переход из органоминеральных соединений в сульфидные.

Аномально высокое содержание золота 0.3 г/т в поверхностных осадках колонки, ближайшей к побережью Чукотки, обусловлено, вероятно, дополнительным привносом его с материка из-за разработки россыпных месторождений на суше.

Авторы признательны капитану, команде и членам научной группы 77-го рейса НИС «Академик М.А. Лаврентьев» за помощь в экспедиции, а также Н.В. Бердникову и А.А. Карабцову за помощь в выполнении аналитических работ.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ (грант 21-17-00081). Экспедиционные работы выполнялись при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект 121021700342-9) и гранта провинции Шаньдун КНР для Национальной лаборатории морских наук и технологий в Циндао (№ 2018SDKJ0104-3).

ЛИТЕРАТУРА

Айнемер А.И., Егизаров Б.Х., Краснов С.Г., Лихт Ф.Р. К проблеме металлоносных осадков и тонкого золота // Проблемы морских минеральных ресурсов. Владивосток, ДВНЦ АН СССР, 1984, с. 93—103.

Алаторцев А.В., Колесник А.Н., Ши С., Ху Л., Карнаух В.Н., Астахов А.С. Литологические и геохимические признаки ледовой экзарации в голоценовых осадках Восточно-Сибирского моря // Геология и геофизика, 2023, т. 64 (9), с. 1249—1257.

Аникиев В.В., Дударев О.В., Колесов Г.М., Сапожников Д.Ю., Боцул А.И. Влияние литодинамических факторов на распределение благородных металлов во взвеси и донных отложениях морской части эстуария р. Анадырь // *Геохимия*, 1997, № 5, с. 535—551.

Астахов А.С., Колесов Г.М., Дударев О.В., Иванов М.В., Колесник А.Н. Благородные металлы в донных осадках Чукотского моря // *Геохимия*, 2010, т. 48, № 12, с. 1289—1301.

Астахов А.С., Гусев Е.А., Колесник А.Н., Шакиров Р.Б. Условия накопления органического вещества и металлов в донных осадках Чукотского моря // *Геология и геофизика*, 2013, т. 54 (9), с. 1348—1365.

Астахов А.С., Вологина Е.Г., Дарьин А.В., Калугин И.А., Плотников В.В. Отражение глобальных климатических событий последних столетий в химическом составе донных осадков Чукотского моря // *Метеорология и гидрология*, 2018, № 4, с. 68—75.

Астахова Н.В., Разжигаета Н.Г. Морфология кристаллов и содержание микроэлементов в пирите из осадков дальневосточных морей // *Тихоокеанская геология*, 1988, № 6, с. 103—108.

Буряк В.А. Основы минерализации золота. Владивосток, Дальнаука, 2003, 261 с.

Варшалл Г.М., Велюханова Т.К., Баранова Н.Н., Кошечева И.Я., Шумская Т.В., Холин Ю.В. Комплексообразование серебра с гумусовыми кислотами и геохимическая роль этого процесса // *Геохимия*, 1994, № 8—9, с. 1287—1294.

Вологина Е.Г., Штурм М., Кулагина Н.В., Аксентов К.И. Вещественный состав позднеголоценовых отложений южной части Чукотского моря // *Океанология*, 2023, т. 63, № 1, с. 84—94, doi: 10.31857/S0030157423010161.

Гольдфарб Ю.И. Динамика формирования, классификация и возраст аллювиальных россыпей золота Северо-Востока Азии: Автореф. дис. ... д.г.-м.н. Магадан, СВКНИИ ДВО РАН, 2009, 48 с.

Горячев Н.А., Соцкая О.Т., Астахов А.С., Ши Сюефа, Михалицына Т.И., Аксентов К.И., Бердников Н.В. Рудная минерализация в плейстоценовых отложениях пролива Лонга (Восточно-Сибирское море) // *ДАН*, 2020, т. 491, № 2, с. 37—41.

Иванова А.М., Крейтер Е.Н. Мелкое и тонкое золото в шельфовых областях Мирового океана // *Геология и полезные ископаемые Мирового океана*, 2006, № 2, с. 30—49.

Интерпретация геохимических данных / Ред. Е.В. Скляров. М., Интернет Инжиниринг, 2001, 288 с.

Кизильштейн Л.Я. Роль органического вещества в образовании месторождений золота (на примере черных сланцев) // *Российский химический журнал*, 2000, т. 44, № 3, с. 108—114.

Колесник А.Н., Колесник О.Н., Карабцов А.А., Бондарчук Н.В. Минеральные зерна цветных и благородных металлов в поверхностном слое донных осадков Чукотского моря // *ДАН*, 2018, т. 481, № 1, с. 76—80.

Колесник А.Н., Селютин С.А., Колесник О.Н., Босин А.А., Астахов А.С., Вологина Е.Г., Суховеев Е.Н., Баженов И.И. Эффективный подход к стратиграфическому расчленению монотонных голоценовых отложений арктического шельфа // *ДАН*, 2023а, т. 512, № 2, с. 111—119, doi: 10.31857/S2686739723601011.

Колесник О.Н., Колесник А.Н., Астахов А.С. Геохимия и минералогия редкоземельных элементов в железистых образованиях и донных осадках моря Лаптевых // *Геология и геофизика*, 2023б, doi: 10.15372/GiG2023137.

Кубракова И.В., Фортыхин А.В., Лобов С.Г., Кошечева И.Я., Тютюнник О.А., Мироненко М.В. Миграция платины, палладия и золота в водных системах платинометаллических месторождений // *Геохимия*, 2011, № 11, с. 1138—1152.

Кубракова И.В., Никулин А.В., Кошечева И.Я., Тютюнник О.А. Платиновые металлы в окружающей среде: содержания, определение, поведение в природных системах // *Химия в интересах устойчивого развития*, 2012, т. 20, № 6, с. 645—656.

Кубракова И.В., Тютюнник О.А., Кошечева И.Я., Садагов А.Ю., Набиуллина С.Н. Миграционное поведение платиновых металлов в природно-техногенных системах // *Геохимия*, 2017, № 1, с. 68—85.

Кубракова И.В., Набиуллина С.Н., Пряжников Д.В., Киселева М.С. Органическое вещество как формирующий и транспортирующий агент в процессах переноса ЭПГ и золота // *Геохимия*, 2022, т. 67, № 8, с. 741—749.

Кутырев А.В., Бундтзен Т.К., Сидоров Е.Г., Чубаров В.М. Россыпная платина ручья Буб Крик и ее значение для классификации гипербазитов Аляски // *Уральская минералогическая школа — 2020 «Под знаком золота и платины»: сборник статей XXVI Всероссийской научной конференции с международным участием [Электронный ресурс: 21—27 сентября 2020 г.]*. Екатеринбург, Альфа Принт, 2020, с. 56—58.

Лисицын А.П. Процессы современного осадконакопления в Беринговом море. М., Наука, 1966, 574 с.

Логвиненко Н.В., Огородников В.И. Современные донные осадки шельфа Чукотского моря // Океанология, 1980, т. XX, № 4, с. 681—687.

Нестеренко Г.В., Колпаков В.В., Бобошко Л.П. Самородное золото в осадочном цикле — заметки по проблеме в свете высказываний Ф.Н. Шахова // Благородные, редкие и радиоактивные элементы в рудообразующих системах: материалы Всероссийской научной конференции с международным участием [Электрон. ресурс: октябрь 2014]. Новосибирск, ИНГГ СО РАН, 2014, с. 506—512.

Обзор гидрометеорологических процессов в Северном Ледовитом океане, 2007 / Ред. И.Е. Фролов. СПб, ААНИИ, 2008, 96 с.

Павлидис Ю.А. Обстановка осадконакопления в Чукотском море и фациально-седиментационные зоны его шельфа // Проблемы геоморфологии, литологии и литодинамики шельфа. М., Наука, 1982, с. 47—76.

Пашкова Е.А., Данилова Е.А., Люцарев С.В., Левитан М.А. Золото и органическое вещество в голоценовых осадках Берингова моря // Литология и полезные ископаемые, 1988, № 5, с. 101—109.

Тиссо Б., Вельте Д. Образование и распространение нефти. М., Мир, 1981, 501 с.

Холодов В.Н., Недумов Р.И. О применении молибденового модуля к реконструкции газового состава вод Атлантики // ДАН, 2005, т. 400, № 2, с. 250—253.

Царькова П.А., Бирюкова М.В., Лазарева Е.В., Перцов Н.В. К методике фракционирования морских осадков шельфовой зоны для определения в них тонкодисперсного золота // Геохимия, 1993, № 6, с. 879—881.

Цой И.Б., Обрезкова М.С., Аксентов К.И., Колесник А.Н., Панов В.С. Позднеголоценовые изменения среды юго-западной части Чукотского моря по результатам диатомового анализа // Биология моря, 2017, т. 43, № 4, с. 246—255.

Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Геохимия черных сланцев. Л., Наука, 1988, 210 с.

Astakhov A.S., Bosin A.A., Kolesnik A.N., Obrezkova M.S. Sediment geochemistry and diatom distribution in the Chukchi Sea: application for bioproductivity and paleoceanography // Oceanography, 2015, v. 28, p. 190—201, doi: 10.5670/oceanog.2015.65.

Colodner D.C., Boyle E.A., Edmond J.M., Thomson J. Post-depositional mobility of platinum, iridium and rhenium in marine sediments // Nature, 1992, v. 358, p. 402—404.

Darby D.A., Ortiz J.D., Grosch C.E., Lund S.P. 1,500-year cycle in the Arctic Oscillation identified in Holocene Arctic sea-ice drift // Nat. Geosci., 2012, v. 5 (12), p. 897—900, doi: 10.1038/NGEO1629.

Goldberg E.D., Koide M. Understanding the marine chemistries of the platinum group metals // Mar. Chem., 1990, v. 30 (1—3), p. 249—257.

Jin X., Zhu H. Determination of platinum-group elements and gold in geological samples with ICP-MS using sodium peroxide fusion and tellurium co-precipitation // J. Anal. Atom. Spectrom., 2000, v. 15, p. 747—751, doi: 10.1039/b000470g.

Li L., Liu Y., Wang X., Hu L., Yang G., Wang H., Bosin A.A., Astakhov A.S., Shi X. Early diagenesis and accumulation of redox-sensitive elements in East Siberian Arctic Shelves // Mar. Geol., 2020, v. 429, 106309, doi: 10.1016/j.margeo.2020.106309.

Matveeva T., Savvichev A., Semenova A., Logvina E., Kolesnik A., Bosin A. Source, origin, and spatial distribution of shallow sediment methane in the Chukchi Sea // Oceanography, 2015, v. 28 (3), p. 202—217, doi: 10.5670/oceanog.2015.66.

Reimer P.J., Baillie M.G.L., Bard E., Bayliss A., Beck J.W., Blackwell P.G., Bronk Ramsey C., Buck C.E., Burr G.S., Edwards R.L., Friedrich M., Grootes P.M., Guilderson T.P., Hajdas I., Heaton T.J., Hogg A.G., Hughen K.A., Kaiser K.F., Kromer B., McCormac F.G., Manning S.W., Reimer R.W., Richards D.A., Southon J.R., Talamo S., Turney C.S.M., van der Plicht J., Weyhenmeyer C.E. IntCal09 and Marine09 radiocarbon age calibration curves, 0–50,000 years cal BP // Radiocarbon, 2009, v. 51 (4), p. 1111—1150.

Scholz F., Siebert C., Dale A.W., Frank M. Intense molybdenum accumulation in sediments underneath a nitrogenous water column and implications for the reconstruction of paleo-redox conditions based on molybdenum isotopes // Geochim. Cosmochim. Acta, 2017, v. 213, p. 400—417.

Wentworth C.K. A scale of grade and class terms for clastic sediments // J. Geol., 1922, v. 30, p. 377—392, doi: 10.1086/622910.