

---

*О. В. Шишкина*

---

ГЕОХИМИЯ  
МОРСКИХ  
И ОКЕАНИЧЕСКИХ  
ИЛОВЫХ ВОД

АКАДЕМИЯ НАУК СССР  
ИНСТИТУТ ОКЕАНОЛОГИИ им. П. П. ШИРШОВА

О. В. ШИШКИНА

ГЕОХИМИЯ  
МОРСКИХ И ОКЕАНИЧЕСКИХ  
ИЛОВЫХ ВОД

155



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

МОСКВА

1972



**Геохимия морских и океанических иловых вод.** Ш и ш к и н а О.В.  
Изд-во «Наука», 1972 г., стр. 228.

Монография посвящена исследованиям в области химии иловых вод. Разносторонний фактический материал, использованный при написании монографии, охватывает практически все типы современных осадков и все разнообразие условий осадкообразования.

Рассмотрен химический состав основных типов иловых вод морских и океанических бассейнов, описаны на основании современных теоретических положений и экспериментов автора главные закономерности процессов формирования химического состава иловых вод, которые дают представление о темпах и направлении процессов подводного выветривания, преобразования глинистых и других минералов, минерализации органического вещества.

В работе показано огромное значение знания состава иловой воды для решения коренных вопросов геологии и минералогии осадков и вопросов, связанных с проблемой использования минеральных ресурсов дна, имеющих сегодня особую актуальность.

Рассчитана на широкий круг специалистов в области геохимии, минералогии, геологии, гидрохимии, океанологии и инженерной геологии.

Таблиц 44. Иллюстраций 29. Библ. 409 назв.

*Ответственный редактор*  
профессор, доктор химических наук  
М. Г. ВАЛЯШКО

## ПРЕДИСЛОВИЕ

О. В. Шишкина в течение многих лет непосредственно участвовала во многих морских экспедициях и с борта корабля сама вела систематические исследования захороненных морских и океанических иловых вод. Это особенно привлекает читателя, когда он встречается с новыми, полученными впервые автором книги, результатами. А таких результатов в книге О. В. Шишкиной много. Автор показал различие состава захороненных вод в осадках океана и в осадках морей. Это очень важно. Исследования показывают, что в результате процессов, развивающихся в морских осадках, заключенные в них воды глубоко метаморфизуются и из морских превращаются в хлоридно-щелочные и хлоридно-натрий-кальциевые. Тогда как в океанических осадках этого преобразования захороненных вод не происходит.

Именно с морскими иловыми водами связано образование пластовых вод, спутников вод нефтеносных областей.

Автор систематически излагает поведение всех компонентов морских вод в процессах осадкообразования и диагенеза как в морях, так и в океанах. Рассматриваются история в этом процессе Cl, Br, J, F, SO<sub>4</sub> и др., процессы диффузии ионов хлора и т. д.

Из огромного количества фактов, установленных автором в большинстве случаев впервые, он сумел выделить главные и связать их в стройную схему закономерностей метаморфизации иловых вод в глобальном масштабе. В работе убедительно показана движущая сила всех процессов, заключенная в содержащемся в осадках органическом веществе — основном источнике энергии процессов диагенеза. Таким образом, преобразование иловых вод и появление глубоко метаморфизированных вод в толще осадков приурочено к участкам дна гидросферы, где воды имеют максимальную или высокую про-

дуктивность. Это указывает на глубокую взаимосвязь всех явлений в океане, начиная от развития жизни в поверхностных водах до преобразования вод и осадков на огромных глубинах океана и в самой толще осадков.

Работа О. В. Шишкиной представляет огромный интерес благодаря полученным ею данным. Мне представляется, что каждый, кто интересуется жизнью океана, прочтет ее с большим интересом.

*Академик А. П. Виноградов*

*Светлой памяти*  
**Василия Федоровича**  
**ШИШКИНА** —  
*отца, учителя, друга*

## ВВЕДЕНИЕ

Иловые воды океанов и морей, образующие с иловыми водами соляных и пресных водоемов суши и почвенными растворами единую водную оболочку Земли, оставались долгое время почти не изученными.

Академик В. И. Вернадский, рассматривая проблему исследования гидросферы, писал:

«Океанические иловые воды, т. е. воды главной площади дна гидросферы, нам не только пока совершенно не известны, но нет никаких следов их участия в создании осадочных пород... иловые воды... играют огромную роль в создании биогенных руд и минералов. Они же дают начало той воде, которая входит в состав вод осадочных пород, образовавшихся из морских и наземных илов путем диагенезиса. Горные породы этого типа, связанные в своем генезисе с солеными водами (илами) суши, огромного значения в биосфере, все же ничтожны по массе по сравнению с морскими осадочными породами.

... Перед нами огромная область неизученных явлений. Как раз сейчас действительное внимание геохимиков и океанографов в нашем Союзе обращено к количественному изучению состава морской и океанической иловой воды. В ближайшее время, можно думать, будет в нашем распоряжении точные данные» [1, стр. 509—510].

Задачей этих систематических исследований, начатых автором в Институте океанологии АН СССР с 1952 г., являлось установление общих закономерностей формирования основного солевого состава иловых вод, а также закономерностей распределения, миграции и накопления в них некоторых элементов.

Работы эти представляли не только теоретический интерес, но и имели целью решение ряда тесно связанных между собой проблем, наиболее существенными из которых были генезис пластовых вод земной коры и познание закономерностей процессов диагенеза.

Вопрос о генезисе пластовых вод, в том числе и вод широко распространенных, представляющих промышленный интерес, до последнего времени остается спорным. Некоторыми учеными высказываются лишь предположения о генетической связи пластовых вод с иловыми.

А. П. Виноградовым были развиты представления о геохимических признаках, с достоверностью указывающих на течение природных процессов. В случае генезиса пластовых иод-бромных вод, например, таким признаком он считал накопление в них иода.

Исследования, проведенные А. П. Виноградовым, показали, что морские илы, обогащенные органическим веществом, концентрируют иод, часть которого при определенных условиях переходит в иловые воды. Анализируя все возможные процессы, которые могли привести к накоплению иода в пластовых водах, и оценивая масштабы этого явления, А. П. Виноградов [2] считал морские иловые воды тем материалом, из которого формируются пластовые иод-бромные воды.

Однако для решения этих и ряда других проблем недоставало знаний о том, что же собой представляет иловая вода, состав которой часто за неимением фактического материала отождествляли с составом морской илы, позднее, метаморфизированной иловой воды. Вместе с тем представления о степени и направлении метаморфизации иловой воды у разных авторов из-за отсутствия конкретных данных были различными.

Решение вопроса, таким образом, требовало информации, основанной на достаточно большом фактическом материале, охватывающем разнообразные по характеру водоемы, и полученной с помощью новых методов. Необходимы были сведения как об элементах, составляющих основной солевой состав, так и об элементах-индикаторах. В качестве последних выбраны не отдельные элементы, а группа элементов, объединенных общностью химических свойств (VII группа периодической системы — группа галогенов).

В настоящее время известно, какое значение в общем балансе имеют полезные ископаемые морского осадочного происхождения. Усилия многих ученых направлены на выяснение условий их образования и закономерностей распределения. В этой связи все большее внимание уделяется изучению процессов, протекающих в современных морских и океанических осадках, которые рассматриваются как первоначальная форма образования осадочных пород.

Сведения в этой области обобщены Н. М. Страховым в его капитальном труде [3, 4].

Из обширного списка аутигенных минералов, приводимого в этой работе, лишь немногие образуются, по-видимому, в толще вод при химической или биологической седиментации. Подавляющее же большинство этих минералов образуется в осадках в результате диагенеза. В ходе этих процессов иловая вода с растворенными в ней солями является не только источником элементов, необходимых для образования новых минералов, но и средой, в которой наиболее активно протекают процессы преобразования вещества. В результате возникают как новые минералы, так и воды с химическим составом, отличным от первоначального. Поэтому химический состав иловых вод должен в известной степени отражать направление и масштабы диагенетического минералообразования. Следовательно, знание закономерностей формирования солевого состава иловых вод может быть

использовано при рассмотрении процессов, происходящих в морских осадках. Некоторые полученные нами результаты, как будет показано ниже, не раз позволили убедиться в том, что изменения, происходящие в иловой воде, более тонко, чем изменения в твердой фазе, отражают процессы раннего диагенеза морских осадков.

Рассмотрим коротко, в каком направлении велась работа по исследованию иловых вод и какими сведениями о них мы располагаем.

Основные идеи исследований были развиты еще в XVIII в. Леклерком Бюффоном [5, стр. 230], показавшим аналогию между илами, с пропитывающими их водами, и почвами. В то время это не было понятно, и осадки изучались в целом, а формирование состава иловых вод пытались объяснить чисто химическими процессами. В таком направлении изучались морские осадки Гебелем [5, стр. 230] в 1854 г.

По-видимому, первые правильно поставленные исследования иловых вод были начаты А. А. Вериго в 1870 г. [6] на лиманах Черного моря. Позднее Мереем и Ирвином [7] были изучены воды из прибрежных илов Атлантического океана у берегов Шотландии.

В планах экспедиции «Челленджера» предусматривались исследования иловых вод. Но конкретных данных об их составе за весь период многолетних работ экспедиции получено не было. В последующие годы изучение иловых вод или не проводилось или оно велось непригодными методами (метод водной вытяжки), не дававшими представления об истинном составе иловой воды.

Интерес к этой проблеме вновь возник в 30-х годах нашего века, когда В. И. Вернадский указал на необходимость и важность исследований иловых вод как с теоретической, так и практической точек зрения. При этом автор настоятельно рекомендовал применение новых методов, полностью отвергая метод водных вытяжек.

В последующие годы исследования морских иловых вод, выделенных из илов отжиманием, развивались, в основном, по двум направлениям.

Первое из них включает работы по изучению закономерностей распределения отдельных элементов, преимущественно биогенных: фосфора, кремния, аммония, и некоторых макрокомпонентов, например, хлора, в иловых водах как в поверхностном слое осадков, так и по вертикали в толще отложений. Такие работы в Советском Союзе проводились главным образом С. В. Бруевичем с сотр. [8—17] и другими авторами [18—22]. В Америке — Эмери, Риттенбергом, Орром [23—26].

Из европейских зарубежных авторов можно упомянуть работы Гриппенберг [27] и Кулленберга [28, 29], в которых изучалось распределение хлора <sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Эти авторы исследовали концентрацию хлора в водной вытяжке. Поскольку хлор содержится почти целиком в иловой воде, то в отношении этого элемента искажение результатов невелико. Данные Кулленберга [29] относительно сульфатов, полученные этим методом, не дают представления об их истинном содержании в иловой воде.

Второе направление — это изучение изменений основного солевого состава иловых вод различных морских и океанических водоемов. Сюда относятся упомянутые выше первые работы А. А. Вериги [6] и Меррея и Ирвина [7]. Позже, в 1928—1929 гг., была исследована иловая вода Баренцова моря, состав которой приведен М. В. Кленовой [30, 31]. Изучение химического состава иловых вод Каспийского моря было проведено в 1936 г. Х. Г. Виноградовой-Томашевской <sup>2</sup>.

Во всех ранних работах представлен основной солевой состав вод только поверхностных осадков, добываемых сравнительно легко. Количество отбираемых вод при этом не лимитировалось и для их анализа применялись методы, разработанные для морской воды.

Изучение с помощью современных методов основного солевого состава иловых вод ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Alk}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) и закономерностей его изменения по вертикали в водоемах различного типа было поставлено нами впервые. Исследования проводились в Тихом, Атлантическом, Индийском океанах, Охотском, Беринговом, Средиземном, Красном, Черном, Азовском, Норвежском, Балтийском, Аравийском морях. Результаты этих работ изложены в ряде публикаций [32—44].

Изучение иловых вод постепенно расширилось. Оно охватило ранее неизученные элементы (например, бор, иод, фтор) и новые водоемы [18, 45—47]. Результаты исследований по геохимии галогенов были обобщены в отдельную книгу [48].

С середины 50-х годов и особенно в последние годы более систематическое изучение иловых вод проводилось также и в других институтах Советского Союза и за рубежом, главным образом в США.

В 1962 г. вышли из печати монографии Н. В. Тагеевой и М. М. Тихомировой [49, 50], посвященные изучению иловых вод лиманов и прибрежных районов Черного и Каспийского морей, а также вод из кернов буровых скважин в Каспийском море. Было исследовано несколько проб иловых вод из Гренландского моря и Северного Ледовитого океана. Кроме элементов основного солевого состава в отдельных пробах изучались микроэлементы — железо, алюминий, титан, цинк, марганец и иод. Полученные данные показали обогащение микроэлементами иловых вод по сравнению с водами бассейнов.

Данные о солевом составе и содержании некоторых микроэлементов в иловых водах поверхностных осадков Индийского океана (13 проб) были получены Т. И. Казминой и Т. П. Зибревой [51].

Изучению солевого состава иловых вод из кернов буровых скважин в Каспийском море посвящены работы З. В. Пушкиной [52], в Атлантическом океане в районе Флориды — работы Мангейма [53]. При этом Мангеймом были определены только содержание хлора и

<sup>2</sup> Устное сообщение.

четырёх основных катионов ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ ). Работы входили в программу «Joides» по бурению в прибрежной зоне океана. В глубинных слоях осадков были обнаружены воды как с повышенной концентрацией хлора, так и пресные.

В начале 60-х годов группой американских ученых были исследованы иловые воды в осадках до горизонта 170 м, полученные при бурении на экспериментальной станции «Мохол», расположенной мористее о. Гваделупы (Мексика) в Тихом океане. Результаты показали, что состав морской воды практически не менялся со времени среднего миоцена до современного [54].

Позже было изучено распределение в иловых водах, главным образом Атлантического океана, основных катионов, а также  $\text{Cl}^-$ . Эти данные использовали при обсуждении процессов диагенетического минералообразования [55, 56] и вопросов генезиса некоторых минералов [57].

В настоящее время изучение иловых вод привлекает к себе все большее внимание, особенно ученых США, в связи с проведением обширных работ по глубинному бурению дна океана. Предварительные результаты по материалам экспедиций на буровом судне «Гломар Челленджер» опубликованы в Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project, v. 1 (June 1969, p. 403—414), v. VI (Feb. 1971, p. 811—821).

Эти чрезвычайно интересные исследования показали, что иловые воды осадков океана в вертикальном разрезе до горизонтов, соответствующих сеноману, имеют ту же минерализацию и состав, что и современная океаническая вода. В этих водах наблюдаются лишь небольшие изменения концентраций сульфатов и щелочного резерва, связанные со слабо развитым в осадках процессом редукции. Таким образом, теперь уже доказано, что минерализация и состав океанической воды практически не изменялись в течение последних 70—80 миллионов лет. Значительные изменения иловых вод по вертикали наблюдались только в определенных окраинных районах океана. Так, повышение (против океанической) концентрации иловых вод и изменение их состава обнаружено на глубинах в осадке, где встречены соляные купола, и объясняется растворением солевых пластов. Понижение концентрации иловых вод по разрезу отмечается в районах разгрузки пресных континентальных вод.

Исследования (не связанные с бурением), посвященные иловым водам, упомянутые здесь и далее в книге, освещают какую-нибудь одну сторону геохимии иловых вод, распределение в них только некоторых элементов основного солевого состава или только биогенных элементов в одном каком-либо бассейне, в открытом океане или, напротив, в прибрежных районах морей.

Поэтому представлялось целесообразным обобщить и систематизировать весь накопленный нами материал по химии иловых вод трех океанов и многих морей, позволивший дать классификацию и характеристику иловых вод всех типов современных осадков. Эту работу

автор рассматривал как логичное завершение своего многолетнего целенаправленного труда, надеясь также в какой-то степени восполнить пробел в наших знаниях геохимии широко распространенных и трудно доступных природных вод — иловых вод океана.

Работа над книгой была закончена к январю 1968 г. К этому же времени собрана и литература, приведенная в списке. Позднее в текст и литературу были внесены, где возможно, дополнения.

Автор считает своим приятным долгом выразить искреннюю и глубокую благодарность академику А. П. Виноградову за его постоянное внимание к нашим исследованиям.

Автор благодарит академика Н. М. Страхова за ценные советы и поддержку в проведении настоящей работы.

Автор выражает благодарность профессору С. В. Бруевичу, а также сотрудникам Отдела химии океана А. Н. Богоявленскому, И. И. Волкову и А. Б. Исаевой за ценные советы в течение многих лет совместной работы, профессору П. Л. Безрукову, профессору М. В. Кленовой, а также В. П. Петелину, Х. М. Саидовой, И. О. Мурдмаа и другим сотрудникам Отдела геологии океана за предоставление материалов экспедиций на нис «Витязь» и нис «Михаил Ломоносов» и за советы по ряду вопросов.

Автор горячо благодарит своих непосредственных помощников Г. А. Павлову и В. С. Быкову.

## МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛ ИССЛЕДОВАНИЯ

### Глава I

#### МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ИЛОВЫХ ВОД

Академик В. И. Вернадский [1], обращая в 1936 г. внимание на то, что для получения правильного представления о химическом составе иловых вод необходимо применять надежные методы их извлечения, отмечал полную непригодность широко распространенного метода получения иловых вод при помощи водных вытяжек.

Действительно, многочисленные анализы иловых и почвенных растворов, полученных методом водных вытяжек, показывают, что этот искусственный прием исследования дает неправильное представление о химическом составе воды, пропитывающей осадки, а, следовательно, неправильное представление и о процессах, протекающих в осадках [58—64]. Установлено, что в ходе приготовления водных вытяжек при любых соотношениях осадка и воды имеет место окисление, дополнительное растворение солей из твердой фазы, нарушение адсорбционных равновесий, гидролиз и ряд других явлений, искажающих солевой состав воды.

Так, например, И. И. Гинзбург и А. И. Пономарев [65] наблюдали выщелачивание кальция и магния из бейделлита при промывании дистиллированной водой. Были обнаружены и другие дефекты метода водных вытяжек.

Несмотря на общее отрицательное мнение, широко освещенное в печати, метод водных вытяжек до последнего времени продолжал использоваться при исследованиях растворов в породах. Это побудило Н. П. Цыбу и П. А. Крюкова [66] провести специальную методическую работу по непосредственному сопоставлению анализов, полученных методом водных вытяжек и методом отжимания под давлением для нескольких типичных образцов горных пород.

Полученные результаты показали, что общее содержание солей в водных вытяжках в 3—5 раз выше, чем в отжатых растворах. В зависимости от состава и физико-химических свойств пород обнаруживаются значительные различия в концентрациях отдельных элементов в вытяжке и в отжатом растворе. Так, например, в водных вытяжках количество сульфатов выше, чем в растворе, и часто влечет за собой значительное подкисление вытяжки (рН достигает 4,95);

при наличии в породах карбонатов наблюдается более высокое, чем в растворах, рН (8,93) и повышенная концентрация ионов  $\text{CO}_3^{2-}$ . Катионный состав водных вытяжек — содержание натрия, кальция и магния — значительно отличается от состава растворов и варьирует в зависимости от состава пород.

Особенно сильно изменяется состав водных вытяжек из пород, содержащих новообразования, за счет растворения последних, гидролиза соединений железа и т. д. Часто во время приготовления водных вытяжек наблюдается окисление сернистых соединений. Таким образом, процессы, протекающие в ходе приготовления водных вытяжек, приводят не только к повышению общей концентрации солей в вытяжке, но и к значительным сдвигам в содержании отдельных элементов, часто приводящим к изменению типа воды в вытяжке по сравнению с типом соответствующей отжатой воды. Все сказанное о водных вытяжках из горных пород целиком относится и к вытяжкам из морских илов, поэтому применение указанного приема исследования для морских иловых вод было окончательно отвергнуто<sup>1</sup>.

В настоящее время для выделения иловых вод, почвенных и горных растворов разработан ряд других методов: под давлением, центрифугированием, замещением спиртом или другими жидкостями.

Метод центрифугирования не нашел широкого распространения, поскольку он оказывает меньшее механическое воздействие, чем отпрессовывание. Кроме того, центрифугирование больших образцов бывает затруднительно. Метод замещения используется главным образом для получения почвенных растворов [67].

Для выделения морских иловых вод С. В. Бруевичем в 1935—1940 гг. [8, 9] стали применяться методы отжимания и центрифугирования. При помощи этих методов были получены иловые воды в основном из поверхностных осадков Каспийского моря, отобранных из коротких колонок (до 100 см) трубкой Экмана.

В начале 50-х годов, опираясь на накопленный к тому времени опыт выделения растворов из почв и горных пород [68—71], а также учитывая специфику морских и океанических осадков, нами были разработаны методы выделения иловых вод под давлением в количествах, достаточных для анализа их полного солевого состава [72].

Опыты, поставленные с целью выяснения возможности выделения иловых вод после длительного хранения образцов (более полугода), показали, что в зависимости от характера осадков солевой состав содержащейся в них воды иногда очень меняется при хранении.

<sup>1</sup> При изучении распределения элементов между жидкой и твердой фазами осадков, осуществляемом путем отдельного определения содержания данного элемента в отжатых иловых водах и в осадках в целом, нами иногда анализировались и водные вытяжки. Эти анализы были выполнены с целью показать, что некоторое количество элемента (например, иода) непрочно связано с твердой фазой осадка и при промывании водой переходит в раствор. Одновременно эти опыты, в которых содержание иода в отжатых водах всегда оказывается отличным от содержания его в водных вытяжках, показывают неидентичность растворов, полученных разными методами.

Поэтому первым условием получения надежных результатов было немедленное выделение иловых вод в лабораториях научно-исследовательских судов сразу же после взятия колонок.

Осуществить это удастся достаточно просто, так как для выделения воды из морских осадков, обладающих высокой влажностью, не нужны высокие давления, требующиеся для выделения горных растворов.

**Количественные характеристики процесса отжимания иловых вод.** С целью выяснения величины давления, необходимого для отжатия иловых вод, был проведен ряд методических опытов.

В первой серии опытов, учитывая возможно полное выделение иловых вод, была специально изучена зависимость количества отжимаемой иловой воды от величины давления и продолжительности отжимания.

Опыты проводились в стационарной лаборатории на большом гидравлическом прессе, позволяющем создать давление на ил более  $3000 \text{ кг/см}^2$ . Для работы применялись прессформы диаметром 3 см. В качестве образцов были использованы осадки Охотского и Берингова морей. Выделение иловых вод проводилось путем постепенного повышения давления в интервалах 0—405, 0—1080, 0—1655 и 0—3100  $\text{кг/см}^2$  при разной продолжительности опытов — от 3 до 10 час. [72]. Часть полученных данных приведена в табл. 1.

Таблица 1

Зависимость количества отжатой иловой воды от давления и продолжительности отжимания

Характеристика осадка	Вес образца, г		Влажность образца, %		Максимальное давление, $\text{кг/см}^2$	Продолжительность отжимания, часы	Количество отжатой иловой воды	
	натурального	после отжатия	натурального	после отжатия			г	% от общего содержания
<i>Берингово море</i>								
Ил глинистый	65,0	—	49,5	12,4	1355	4,0	28	87,0
	65,2	—	49,5	9,6	3100	7,0	30	93,5
	65,1	—	49,5	8,9	3100	10,0	31	96,4
<i>Охотское море</i>								
Ил глинистый зеленовато-серый	59,8	32,6	59,6	30,0	405	4,0	26	72,7
	61,0	29,0	59,6	15,5	1080	4,5	32	88,2
	62,5	27,5	59,6	11,9	1355	4,5	34	91,3
Ил глинисто-диатомовый зеленовато-серый	52,3	20,8	70,1	27,3	405	4,0	31	85,0
	55,1	19,3	70,1	18,9	405	10,0	35	90,9
	56,3	20,2	70,1	22,3	1080	3,0	35	88,8
	54,3	19,2	70,1	16,8	1080	3,5	35	91,8
	54,7	19,7	70,1	17,2	1355	3,0	35	91,2

Как видно по данным табл. 1, из глинисто-диатомового ила с влажностью 70,1% за 4 часа при давлении до  $405 \text{ кг/см}^2$  удалось отжать 85% всей содержащейся в иле воды. Дальнейшее выделение иловой воды при том же давлении замедлялось. За 10 час. отжимания выделилось 90,9% воды. За следующие 6 час. при том же давлении иловой воды почти не отжалось. Из глинистого ила с влажностью 49,5% при давлении до  $1355 \text{ кг/см}^2$  за 4 часа было отжато 87% всей содержащейся в иле воды. При повышении давления до  $3100 \text{ кг/см}^2$  за 7 час. выделилось 93,5% воды, за 10 час. — 96,4%. Дальнейшее выдерживание образца при том же давлении в течении 6 час. результата не дало.

Эти опыты показали, что при давлении примерно до  $400 \text{ кг/см}^2$  в зависимости от первоначальной влажности и характера осадков за 4—6 час. выделялось до 85% всей содержащейся в них воды. При этом давлении и проводилось выделение иловых вод в судовых лабораториях до 1958 г.

Отжимание вод на судах осуществлялось в прессформах диаметром 3 см с помощью гидравлического пресса малого образца производства завода «Физприбор», позволяющего получать максимальное давление  $150 \text{ кг/см}^2$  (показания манометра), что при работе с прессформой диаметром 3 см соответствовало давлению на ил  $560 \text{ кг/см}^2$ .

Для перехода от показаний манометра к давлениям на образец ила для пресса завода «Физприбор» и разных прессформ можно воспользоваться следующими данными:

Давление пресса, $\text{кг/см}^2$ (манометр)	Давление на образец, $\text{кг/см}^2$		
	$d = 5 \text{ см}$	$d = 3 \text{ см}$	$d = 2 \text{ см}$
150	202	560	1260
100	135	375	840
50	67	187	420
30	40	112	252
20	27	75	168

Поскольку проведенные опыты показали, что выделение воды из морских осадков удастся произвести при более низких давлениях, целесообразно было, уменьшив толщину стенок прессформы, увеличить ее полезный объем. Поэтому были изготовлены прессформы диаметром 5 см. Это позволило почти в 3 раза увеличить количество пробы, а следовательно, и количество отжимаемой воды. При работе с прессформой диаметром 5 см максимальное давление на ил, которое можно было получить на тех же прессах, достигало  $202 \text{ кг/см}^2$ .

Вторая серия опытов была проведена при более низких, чем в первой серии, интервалах давлений, а именно: 0—40, 0—202, 0—560 и 0—1260  $\text{кг/см}^2$ , которые дает пресс малого образца завода «Физприбор». Различные давления на ил достигались применением прессформ с разными диаметрами: 5, 3 и 2 см. Продолжительность отжимания была во всей серии опытов одна и та же — 10 час.

Результаты второй серии опытов для четырех различных илов представлены в табл. 2.

Зависимость количества отжатой иловой воды от давления

Характеристика осадка	Вес образца, г		Влажность образца, %		Максимальное давление, кг/см <sup>2</sup>	Диаметр пресс-форм, см	Количество отжатой иловой воды	
	натурального	после отжатия	натурального	после отжатия			г	% от общего содержания
<i>Атлантический океан</i>								
Красная глина	135	69	56,5	16,1	202	5	65	85,2
	54	26	56,5	13,5	560	3	27	88,2
<i>Тихий океан</i>								
Красная глина	130	63	64,9	31,6	40	5	65	76,9
	144	67	64,9	23,8	202	5	76	82,5
	48	21,5	64,9	24,5	560	3	26	83,5
	53	23	64,9	23,0	560	3	29	84,3
	26	10,7	64,9	17,5	1260	2	15	88,7
	23	9,0	64,9	15,6	1260	2	13,5	90,5
<i>Черное море</i>								
Ил глинистый с примесью известкового, серый	155	88	54,1	18,2	40	5	66	78,7
	156	84,5	54,1	16	202	5	71	84,0
	53	27,2	54,1	13,6	560	3	25	87,1
	63	33	54,1	15,4	560	3	29	85,0
	25	12	54,1	12,5	1260	2	12	88,8
Ил глинисто-известковый	141	61,5	63,4	18,2	202	5	78	87,1
	55	23	63,4	14,4	560	3	31,5	90,8

По данным этой таблицы видно, что из морских илов при сравнительно низких давлениях (до 202 кг/см<sup>2</sup>) удается, увеличив продолжительность отжимания, получить тот же результат, что и в первой серии, т. е. выделять до 80—85% всей содержащейся в них воды.

**Качественный состав отжатых иловых вод.** После изучения количественной стороны процесса отжимания иловых вод необходимо было выяснить и качественный состав самих вод, иными словами — изучить, в какой степени состав отжатых иловых вод соответствует составу вод, находящихся в морских осадках в природе.

Поэтому третья серия опытов была посвящена выяснению вопроса о том, имеет ли место изменение общей концентрации и концентрации отдельных ионов в иловых водах при фракционном отжимании на большом прессе, т. е. при больших давлениях. Но за сравнительно короткие сроки.



Зависимость общей концентрации \* и концентрации отдельных ионов (г/кг) в иловых водах от давления

Давление, кг/см <sup>2</sup>	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Щелоч- ной резерв	Na <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Сумма ионов	Сухой остаток
<i>Ил глинистый (Берингово море)</i>										
0—270	18,38	—	0,86	1,648	—	0,349	1,18	—	—	32,94
270—405	18,39	—	—	1,650	10,47	0,351	1,17	—	—	32,69
405—675	18,39	—	0,84	1,651	10,45	0,350	1,18	—	—	32,93
675—1080	18,39	—	0,84	1,682	10,45	0,361	1,18	—	—	32,77
1080—1630	18,39	—	0,88	—	10,33	0,346	1,15	—	—	—
1630—2150	18,38	—	—	—	—	0,348	1,18	—	—	—
2150—3100	18,35	—	0,88	1,625	10,43	—	—	—	—	32,84
<i>Ил глинистый (Охотское море)</i>										
0—270	19,15	0,063	2,71	0,295	10,72	0,421	1,27	0,556	35,185	35,31
270—405	—	—	2,70	0,301	10,74	0,425	1,26	0,561	—	35,36
405—675	19,15	0,064	2,70	0,297	10,76	0,427	1,26	0,563	35,221	35,42
675—1080	19,15	0,063	2,68	0,294	10,74	0,423	1,27	0,570	35,190	35,29

\* Сухого остатка.

Результаты этих опытов для двух типов илов, описанных в табл. 1, приведены в табл. 3. Из таблицы видно, что общая концентрация отжатых иловых вод практически не менялась при изменении давления от 0 до ~3000 кг/см<sup>2</sup>. Для отдельных элементов солевого состава наблюдались незначительные изменения. Например, содержание кальция при давлении 675—1080 кг/см<sup>2</sup> несколько повышалось, а при более высоком давлении вновь падало. Концентрация сульфатов как в первом, так и во втором образце не менялась вплоть до давления 1080 кг/см<sup>2</sup>; при повышении давления до 1630 кг/см<sup>2</sup> и выше в первом образце она немного увеличилась. Содержание хлора при давлении ~3000 кг/см<sup>2</sup> начинало падать. Концентрация остальных элементов в пределах приводимых давлений практически не менялась [72].

Наконец, в четвертой серии опытов исследован процесс отжатия при работе с малым прессом, т. е. при сравнительно низких давлениях, но с более длительными сроками отжатия. Результаты опытов приводятся в табл. 4. В ней показан состав фракций иловых вод, отжатых из двух образцов, рассматриваемых также в табл. 2.

Из таблицы видно, что общее содержание солей в иловой воде из красной глины во фракциях, отжатых при более высоких давлениях, понижалось с 34,70 до 34,42 г/кг.

Максимальное изменение концентраций не превышает 1%, что находится в пределах ошибки определения. Во втором образце

общая концентрация с увеличением давления повышалась, это повышение тоже не выходило за пределы 1%. Таким образом, можно считать, что общая концентрация ионов в иловых водах в обоих образцах при изменении давления в указанных пределах практически не изменялась.

Содержание хлора при изменении давления в первом образце увеличивалось не больше чем на  $0,1\%_{00}$  (при ошибке определения  $\pm 0,05\%_{00}$ ), а во втором образце оставалось постоянным во всех фракциях.

Существенное значение при рассмотрении вопроса о состоянии воды, заключенной в морских осадках, почвах и горных породах, имеет связанность воды с твердыми частицами. Классифицируя ее, П. А. Крюков различает две водные оболочки, или, как он называет, «водные фазы», которым дает следующую характеристику.

«Одна фаза — «внешняя» — является свободным, интермицеллярным раствором, однородным по составу и имеющим концентрацию, повышенную по отношению к средней концентрации всего раствора. При отделении этой части раствора от остальной системы не возникает разности потенциалов: величины рNa и рН в осадке и в отстое одинаковы, потенциал отпрессовывания близок к нулю. В пределах этой части раствора состав последовательно выделяемых фракций одинаков.

Другая фаза — «внутренняя» — является связанной с поверхностью твердых частиц или с макромолекулами и может рассматриваться как входящая в состав мицелл. Эта часть системы по составу неоднородна, концентрация в ней падает в каждом элементе объема от периферической части к центру и для систем, близких по характеру к высокомолекулярным гелям, значительная часть влаги лишена

Таблица 4

Зависимость общей концентрации и концентрации отдельных ионов (г/кг) в иловых водах от давления

Давление, кг/см <sup>2</sup>	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	I <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Щелочной резерв	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Сухой остаток
<i>Красная глина (Тихий океан)</i>								
0—40	19,13	0,079	0,0019	2,71	0,282	0,419	1,30	34,70
40—202	19,11	0,078	0,0019	2,69	0,282	0,419	1,30	34,73
202—560	19,18	0,077	0,0017	2,67	0,278	0,415	1,28	34,57
560—1260	19,21	0,082	0,0026	2,61	0,262	0,415	1,28	34,42
<i>Ил глинистый с примесью известкового (Черное море)</i>								
0—40	13,61	0,047	Следы	2,61	0,186	0,473	0,96	25,65
40—202	13,61	0,047	»	2,60	0,194	0,473	0,96	25,65
202—560	13,61	0,048	»	2,55	0,189	0,468	0,95	25,85
560—1260	13,61	0,048	»	2,83	0,112	0,519	0,96	25,91

растворенных веществ и является, по-видимому, связанной с активными участками макромолекул. При отделении этой части раствора с самого начала наблюдается возникновение разности потенциалов и уменьшение концентрации последовательных фракций, причем возможно выделение и совершенно лишенной электролитов воды. Однако основная масса «чистой» воды практически не может быть «отжата» [73].

Изложенные основные положения о связанной воде имеют прямое экспериментальное подтверждение.

Обычно при отжимании растворов из пород при высоких давлениях (до  $6000 \text{ кг/см}^2$ ), как следует из данных П. А. Крюкова и др., наблюдалось падение содержания хлора, что объясняется отжатием части связанной воды, имеющей пониженную концентрацию или вовсе не содержащей солей. П. А. Крюков [74] отмечал, что в осадках Охотского моря при постоянной общей концентрации иловой воды содержание хлора повышается во фракции, отжатой при  $1250 \text{ кг/см}^2$ . По нашим данным (см. табл. 4), концентрация хлора при давлении до  $1260 \text{ кг/см}^2$  в первом образце увеличилась очень мало, а во втором образце и в других образцах (методических опытах) повышения его концентрации даже при  $3000 \text{ кг/см}^2$  вообще не наблюдалось. Изменения, выходящие за пределы ошибки определения, наблюдались для сульфатов и щелочного резерва во фракции, отжатой при  $560$ — $1260 \text{ кг/см}^2$ . В первом образце при этом давлении содержание  $\text{SO}_4^{2-}$  понижалось на  $3,7\%$ , во втором возрастало примерно на  $10\%$ . В первых трех фракциях концентрация  $\text{SO}_4^{2-}$  и величины щелочного резерва практически не менялись. Увеличение содержания  $\text{SO}_4^{2-}$  во втором образце скорее всего связано с окислением сульфидных соединений в осадке. Концентрация  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  сохранялась практически постоянной во всех фракциях обоих образцов, кроме фракции, отжатой при давлении до  $1260 \text{ кг/см}^2$ , где содержание  $\text{Ca}^{2+}$  во втором образце повысилось на  $10\%$ . В этой же фракции повысилось и содержание сульфатов. Для  $\text{Br}^-$  и  $\text{I}^-$  в первом образце наблюдалось повышение содержания обоих галогенов при давлении до  $1260 \text{ кг/см}^2$ . Во втором образце иод практически отсутствовал, а содержание брома не менялось.

В табл. 5 сведены результаты еще одного опыта фракционного отжимания иловой воды из пробы глинисто-алевритового ила. Количество четырех галогенов во всех фракциях, отжатых при сравнительно низких давлениях из ила (более грубого по механическому составу), оставалось постоянным.

Отсутствие изменений концентрации хлора в иловых водах, отжатых при давлениях до  $\sim 800 \text{ кг/см}^2$ , наблюдалось и в опытах Мангейма [74а].

Таким образом, как следует из опытов в одних осадках (илы Охотского и Берингова морей), концентрации при различных давлениях практически не менялись, тогда как в других по характеру осадках (красные глины, а также илы Черного моря) при постоянной

## Зависимость концентраций галогенов (г/кг) в иловой воде от давления

Ил глинисто-алевритовый, Тихий океан

Давление, кг/см <sup>2</sup>	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	I <sup>-</sup>	F <sup>-</sup>
0—40	20,53	0,071	0,0027	0,0029
	20,54	0,071	0,0026	0,0030
40—202	20,50	0,072	0,0025	0,0028
	20,49	0,071	0,0026	0,0028
202—560	20,51	0,071	0,0026	0,0029
	20,53	0,071	0,0025	0,0028

общей концентрации иловой воды намечались изменения концентрации некоторых элементов, но при давлениях  $\sim 1260$  кг/см<sup>2</sup>.

Подводя итог результатам проведенных нами исследований, можно констатировать, что при давлениях 0—200 и 0—400 кг/см<sup>2</sup> как общая концентрация, так и концентрация отдельных ионов от давления не меняется.

**Качественный состав растворов, полученных из осадочных пород.** Результаты опытов по отжиманию растворов из осадочных пород существенно отличаются, во-первых, тем, что осадочные породы имеют меньшую, чем илы, влажность, во-вторых, выделение из них воды достигается при более высоких давлениях и, в-третьих, они требуют более длительного отжимания.

Эти причины дают основание ожидать для пород существенных изменений в составе выделяемых из них вод, которые не были обнаружены в опытах с илами.

Опыты по отжиманию воды из образцов двух пород, проведенные А. Н. Бунеевым, П. А. Крюковым и Е. В. Ренгартен [69], дали следующие результаты.

Из глины с исходной влажностью 31% вода начала выделяться только при давлении 1450 кг/см<sup>2</sup>. За 32 дня было выделено 64,6% всей содержащейся в глине воды. При повышении давления от 1450 до 6000 кг/см<sup>2</sup> содержание Cl<sup>-</sup> и HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> почти не менялось, Ca<sup>2+</sup> и SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> уменьшалось с 27 до 9 и с 20 до 6 мг-экв/л; общая минерализация падала от 60 до 15 мг-экв/л.

Из известняка с исходной влажностью 9,8% вода начала выделяться при давлении 4300 кг/см<sup>2</sup>, повышение давления до 6500 кг/см<sup>2</sup> позволило выделить 50% содержащейся в известняке воды.

Позже В. В. Красинцева [70] провела опыты с четырьмя образцами глин, исходная влажность которых составляла от 22 до 27%. Получены изменения концентрации ионов Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> и I<sup>-</sup> и электропроводности во фракциях, отжатых при 700, 1000 и 1500 кг/см<sup>2</sup>.

В одном образце электропроводность и содержание хлора слабо понижались, брома — колебались, иода — понижались. В остальных образцах приведены данные только для хлора.

Н. П. Цыбой и П. А. Крюковым [66] была выполнена серия опытов, в результате которых была обнаружена зависимость концентрации ионов в растворе от давления в диапазоне, примерно, 500—2000  $\text{кг/см}^2$ . Было установлено, что эта зависимость изменяется с характером пород. В песчанистых и песчано-алевритовых породах основная часть выделяющегося раствора была однородной по составу или мало измененной. При выделении растворов из других пород в процессе отделения воды концентрация уменьшалась главным образом в последних фракциях, отжимаемых при более высоких давлениях (1500—2000  $\text{кг/см}^2$ ).

В связи с большим разнообразием пород и осадков, а также условий отпрессовывания из них растворов для получения более отчетливых зависимостей, имеющих общее значение, П. А. Крюковым, А. А. Жучковой и Е. В. Ренгартен [75] были выполнены исследования на моделях осадков. В качестве моделей были использованы электродиализованные глины, бентонит, аскангель и каолин, которые были замешаны с раствором NaCl до густой пасты (первая серия опытов). Для аскангеля и каолина, кроме того, были проведены опыты со смешанными растворами хлоридов и сульфатов натрия, кальция и магния (вторая серия опытов).

На основании полученных данных авторы установили следующее.

В начальной стадии отжимания наблюдалось постоянство концентрации хлора. При достижении определенного, различного для глин с разной гидрофильностью, давления происходило падение содержания хлора в выделяемом растворе.

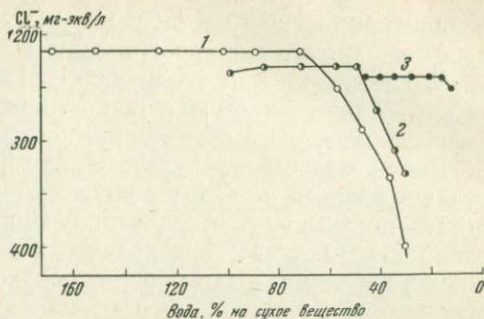
Постоянство концентрации  $\text{Cl}^-$  наблюдалось для аскангеля до давления 594  $\text{кг/см}^2$ , бентонита — 1420  $\text{кг/см}^2$  и каолина — 3850  $\text{кг/см}^2$  (рис. 1). Во второй серии опытов при достижении давления 594  $\text{кг/см}^2$  содержание  $\text{Cl}^-$  и  $\text{Na}^+$  резко понижалось, относительная концентрация  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  немного возрастала. Если аскангель увлажнялся хлоридными и сульфатными растворами, взятыми в одинаковых концентрациях, относительное содержание ионов хлора и сульфатов сохранялось. Для каолина изменения концентрации были значительно меньше, но характер их оставался тем же.

Эти опыты показали, что изменение концентраций ионов в растворах, пропитывающих породы, начинается при давлениях примерно 600—700  $\text{кг/см}^2$  и становится значительным при более высоких давлениях — в одних случаях порядка 1500—2000  $\text{кг/см}^2$ , в других выше. Изменение концентраций отдельных ионов зависит главным образом от характера пород, исходной влажности и их соотношений в растворе.

**Обсуждение метода отжатия и интерпретации данных о составе иловых вод.** Для объяснения причин изменения концентраций растворов, выделенных из горных пород под большим давлением, иногда прибегают к теории «фильтрационного эффекта» [76]. Сущность его

Рис. 1. Изменение концентрации хлора в отжимаемом растворе NaCl для разных глин [75]

1 — аскагель; 2 — бентонит;  
3 — каолин



заключается в том, что при фильтрации растворов через полупроницаемые перегородки, каковыми считаются глины, происходит отставание растворенного вещества от растворителя. «Фильтрационным» эффектом объяснялось образование некоторых высококонцентрированных подземных вод [77, 78]. Влияние этого эффекта на формирование иловых вод обсуждалось Сивером и др. [55]. Однако экспериментальное подтверждение существования самого эффекта отсутствовало. Вопрос о влиянии «фильтрационного эффекта» был подробно изучен П. А. Крюковым [74], причем он провел не только эксперимент, но и расчет баланса солей в процессе отжимания.

П. А. Крюков показал, что оставшийся в илах раствор был менее концентрированный, чем отжатый, т. е. что «фильтрационный» эффект не наблюдался. Отсутствие «фильтрационного» эффекта подтверждает и второй его опыт, в котором при фильтрации раствора через кварцевый песок эффекта фильтрации обнаружено не было, а появился эффект связывания воды, наблюдавшийся ранее А. В. Трофимовым [79].

При отжимании воды из илов могут наблюдаться явления, связанные с коллоидными свойствами ила. При выделении иловых вод возможно возникновение так называемого суспензионного эффекта, когда рН выделенных вод отличается от рН ила. Объяснение этого явления основано, как известно, на теории «мембранного равновесия» Доннана, которая связана с неравномерностью распределения электролита между жидкостью в отстое и в осадке.

Из литературного обзора А. А. Железновой [80] видно, что, несмотря на большое количество исследований по изучению суспензионного эффекта, до настоящего времени нет единой точки зрения на это явление и единого объяснения его сущности. Обнаружение суспензионного эффекта связано с экспериментальными трудностями, вызванными возможной слабой буферностью растворов в отношении ионов водорода.

С этой точки зрения перспективны исследования суспензионного эффекта, выполненные П. А. Крюковым, М. М. Шульд, В. Э. Горемыкиным [81] при помощи стеклянного электрода с натриевой функцией. Измерение рNa надежнее измерений рН вследствие большей

концентрации  $\text{Na}^+$  в растворе и ее независимости от нарушений газовой и окислительно-восстановительной системы. Исследования П. А. Крюкова и А. А. Жучковой [73] показали, что различия в  $p\text{Na}$  между отстоем и илом возникают только в объектах с очень высокой гидрофильностью и обменной емкостью.

Все приведенные результаты, как полученные нами для морских осадков разного типа, так и другими исследователями для осадочных пород, показывают, что для получения наиболее подвижных вод с однородным составом необходимо их отжимать при возможно более низких давлениях. Для морских осадков это обеспечивается тем, что основное количество пропитывающих их вод (80—85%), как это было показано выше, отжимается при низких давлениях, т. е. давлениях значительно ниже тех, при которых может начаться изменение солевого состава воды. Постепенно повышающееся до  $200 \text{ кг/см}^2$  давление, при котором в настоящее время практически отжимаются иловые воды, несравнимо ниже тех давлений, при которых, согласно данным П. А. Крюкова, только начинает выделяться вода из горных пород.

Еще меньшие давления используют американские исследователи [55, 56, 82]. Они отжимают иловые воды при давлениях до  $200 \text{ psi}$ , что соответствует  $\sim 14 \text{ кг/см}^2$ . Отжимание продолжается  $\sim 15$  мин. и из пробы ила в  $500 \text{ г}$  выделяется всего лишь  $15\text{—}50 \text{ мл}$  воды. Это количество отжатой воды составляет при влажности осадка  $\sim 50\%$  всего  $6\text{—}20\%$  всей содержащейся в осадках воды. Использование таких низких давлений вызвано опасением возможных изменений состава воды в процессе отжимания. Однако, как следует из наших опытов, изменения истинного состава воды не происходит даже при более высоких давлениях. Подтверждением правильности наших выводов (см. стр. 150) являются результаты сравнения анализов иловых вод, выполненных американскими учеными и нами, для колонок, взятых практически в одном и том же месте экваториальной области Атлантического океана (см. рис. 17). Эти данные показали удивительное, принимая во внимание разные аналитические методы, сходство не только общей картины вертикального распределения  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Cl}^-$ , но и их численных значений.

Такое совпадение результатов анализа иловых вод, отжатых по нашей методике при давлении до  $200 \text{ кг/см}^2$  (и  $400 \text{ кг/см}^2$ ) и американскими учеными при  $\sim 14 \text{ кг/см}^2$ , является убедительным доказательством возможности использования для выделения иловых вод более высоких давлений и, следовательно, более полного выделения воды.

Проведенные нами исследования позволили придти также к выводу, интересному в связи с процессом метаморфизации иловых вод. Исследование состава фракций иловых вод, отжатых при разных давлениях, в определенном смысле, можно рассматривать как моделирование природных процессов уплотнения морских осадков. При естественном уплотнении осадков со временем часть воды из них отжимается, и влажность на глубинах  $5\text{—}10 \text{ м}$  от поверхности, осо-

бенно во внутриконтинентальных морях, падает на 20—40%, а иногда и 50%, по сравнению с верхними слоями осадков. В оставшейся в осадках воде ни общая концентрация, ни концентрация отдельных элементов их солевого состава не должна меняться за счет уплотнения, так как давления при этом ниже тех давлений, при которых можно ожидать существенных изменений состава воды.

Таким образом, в пределах исследованной толщи осадков можно считать, что процесс метаморфизации иловых вод будет определяться главным образом химическими, биохимическими и физическими факторами. В более глубоких слоях осадков при дальнейшем их уплотнении и понижении влажности на изменение состава вод могут влиять процессы физико-химического характера.

## Глава II

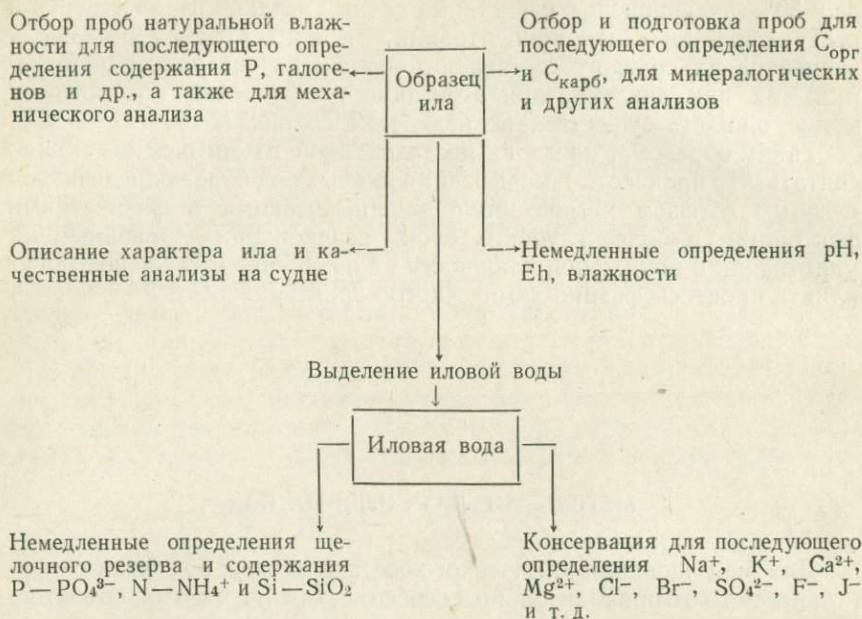
### МЕТОДЫ АНАЛИЗА ИЛОВЫХ ВОД

Для исследования химического состава иловых вод были разработаны методы применительно к особенностям изучаемых объектов. На первых этапах иловые воды анализировались в основном из поверхностных осадков, когда количество воды было достаточным для определения тех немногих ингредиентов, которые в то время исследовались (хлорность, щелочной резерв и биогенные элементы). Позднее (после 1950 г.), когда была поставлена цель получить информацию о распределении основного солевого состава, т. е.  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $(\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-})$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$  и некоторых других ( $\text{B}^-$ ,  $\text{J}^-$ ,  $\text{F}^-$ ) в иловых водах по вертикали в колонках, дающих ограниченное количество материала, возникла необходимость разработать микро- и полумикрометоды анализа.

Из-за ограниченного количества и уникальности получаемых проб иловых вод к методам предъявлялись требования высокой точности и воспроизводимости получаемых результатов.

Были изучены наиболее применимые к исследуемой среде методы, выбраны из них те, которые в наибольшей степени отвечали специфике исследуемого материала. В принятые за основу методы были внесены те или иные изменения, давшие возможность получить при анализе иловых вод и илов возможно более надежные результаты. Были разработаны микро- и полумикрометоды весового и объемного анализа. Из физико-химических методов применялось фотометрирование. Точность всех методов контролировалась путем анализа растворов чистых солей с концентрациями определяемых элементов, близкими к концентрациям их в иловых водах, а также путем анализа проб иловых вод с введением в них известного количества изучаемого элемента для учета солевого фона. Схема анализа приведена ниже:

### Схема анализа иловых вод и сопутствующих анализов илов



После поднятия колонок дается их описание, затем отбираются пробы для определения влажности, активной реакции, окислительно-восстановительного потенциала и для выделения иловой воды. К этим определениям и операциям приступают немедленно в судовой лаборатории. Остальные пробы подготавливают для анализов на берегу. Часть пробы для последующего определения органического вещества, карбонатности и других анализов подвергается сушке. Другая часть пробы, предназначенная для механического анализа, определения некоторых элементов в осадке и т. п., сохраняется в состоянии натуральной влажности в герметически закрытой посуде.

Специальными опытами было установлено, что такие показатели, как щелочной резерв, концентрация аммония, фосфора и кремния<sup>1</sup> в иловых водах, изменяются при хранении даже своевременно выделенной иловой воды, поэтому их определяют в судовой лаборатории немедленно по получении иловых вод.

Для анализа всех остальных элементов пробы иловых вод собирают в парафинированную стеклянную или полиэтиленовую посуду, герметически закрывают и сохраняют в темном и холодном месте.

Методы определения в иловых водах элементов основного солевого состава (хлор, бром, сульфаты, натрий, калий, кальций, магний),

<sup>1</sup> Определение фосфора и кремния и их распределение в иловых водах специально в настоящей работе не рассматривается. Данные о содержании фосфора и кремния используются только при обсуждении основного материала.

а также сухого остатка, над которыми мы сами много работали, приведены в нашей работе 1956 г. [72], где дан и обзор литературы. Методы определения иода, фтора в иловых водах, а также четырех галогенов в осадках были изложены ранее [48].

Со времени опубликования указанной работы некоторые методы были заменены другими, давшими те или иные преимущества, или стали применяться параллельно с ними. Так, для определения сульфат-иона более чувствительным оказался предложенный И. И. Волковым и Э. А. Остроумовым [83] метод восстановления  $\text{SO}_4^{2-}$  до сероводорода. Для определения кальция и магния стали применять комплексометрические методы, обеспечившие большую производительность. Однако в особенно дефицитных пробах, а также в спорных случаях, определяли кальций оксидиметрическим методом, а магний — оксихинолиновым с броматометрическим окончанием.

В настоящее время развитие методов анализа иловых вод идет по пути применения более чувствительных и более избирательных реагентов и по пути использования физико-химических методов анализа.

### § 1. Определение элементов основного солевого состава иловых вод

**Х л о р** (сумма  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{J}^-$ )<sup>1</sup>. Определение хлора проводилось в 1 г иловой воды титрованием раствором азотнокислого серебра при непрерывном перемешивании с помощью магнитной мешалки в присутствии адсорбционного индикатора — флюоресцеина, позволяющего легче заметить конец титрования в малом объеме пробы. В случае присутствия в пробе сероводорода, последний окислялся 0,5 мл 2%-ной  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Точность титрования — 0,01 мл или 0,05<sup>0</sup>/<sub>100</sub>, что дает ошибку 0,25% от определяемой величины [72].

**Б р о м**<sup>2</sup>. Микрообъемный метод определения брома был разработан нами применительно к малым объемам иловых вод. В основу был положен модифицированный Л. С. Селивановым [84] метод Ван-дер-Мейлена [85], заключающийся в окислении бром-иона до бромата гипохлоритом в кислой среде и иодометрическим титрованием бромата. Точность определения брома в 1 г иловой воды при условии тщательной работы и использовании реактивов высокой степени чистоты — 1%. Хорошая воспроизводимость и большая производительность обеспечили методу широкое распространение.

Подробное описание метода, процедура и приготовление реактивов приведены в работе О. В. Шишкиной [72]. Этот метод в модификации Мориса, Райли [86] был использован для определения брома в придонных водах Красного моря [87].

**Щелочной резерв**. Определение щелочного резерва заключается в прямом титровании иловой воды соляной кислотой в присутствии смешанного индикатора при непрерывном продувании пробы воздухом, лишенным двуокси углерода и аммиака [88].

<sup>1</sup> Для определения истинного содержания хлора из полученной суммы вычиталось эквивалентное хлору количество брома и иода.

<sup>2</sup> Сумма брома и иода.

Сульфат-ион. Весовой метод определения сульфатов в виде сернокислого бария считается наиболее точным [89]. В разработанном нами весовом методе определения сульфат-иона в морской воде были показаны оптимальные условия осаждения  $\text{BaSO}_4$  применительно к данной среде [90]. Американские исследователи определяют сульфат-ион в морской воде также весовым методом [87, 91].

Ряд авторов, например Гехт [92], рекомендовали весовой метод и для микроколичеств сульфатов. Мы успешно определяли в иловых водах сульфаты в количестве 5 мг и меньше весовым методом [72]. Этот метод заключается в осаждении сульфат-иона из 2 г подкисленной иловой воды раствором  $\text{BaCl}_2$ . После выдерживания раствора на бане осадок  $\text{BaSO}_4$  отфильтровывают, промывают, сушат и прокалывают в муфельной печи до постоянного веса.

Другой примененный нами метод разработан И. И. Волковым и Э. А. Остроумовым [83]. Он основан на восстановлении сульфатов до сероводорода с последующим иодометрическим окончанием. При определении 2,5 мг  $\text{SO}_4^{2-}$  и меньше дает хорошие результаты. Метод заключается в восстановлении сульфатов иловой воды, после упаривания ее досуха, до  $\text{H}_2\text{S}$  реактивом, приготовленным из  $\text{SnCl}_2$  и обезвоженной фосфорной кислоты при нагревании до  $300^\circ\text{C}$ . Восстановление проводят в кварцевом приборе, выделяющийся  $\text{H}_2\text{S}$  вытесняют током  $\text{CO}_2$  в поглотительную колбу с раствором ацетата кадмия. Определение заканчивается иодометрически. Подробное описание метода, приготовление реактивов и пропись приведены в работе авторов [83].

Натрий. Наиболее точными до настоящего времени являются методы осаждения натрия в виде тройных солей натрий-цинкуранилацетата по Барберу и Кольтгофу [93] или натрий-магний-уранилацетата [94] или в более позднее время натрий-никель-уранилацетата [95, 96]. Имеются и новые реагенты, рекомендуемые для определения натрия. Метод осаждения натрия при помощи *n*-хлорфенил- $\alpha$ -метоксиуксусной кислоты дает точность не выше  $\pm 1\%$  [97]. Осаждению натрия 5-бензаминоантрахинон-2-сульфо кислотой мешают остальные щелочные металлы и аммоний [98]. В ряде работ рекомендуется осаждение натрия 1,8-нафтиламинсульфо кислотой. Точность этого метода зависит от содержания и соотношений других катионов и сульфатов в растворе [99, 100].  $\alpha$ -Нафтиламин-8-сульфонат магния применялся для определения натрия в почвах [101] и в морской воде [102].

Натрий в природных водах часто определяют по разности между суммой анионов и катионов. Так был определен натрий в глубинных термальных водах Красного моря [87]. В этих случаях полученные значения для натрия зависят от ошибок всех остальных определений.

В настоящее время для анализа щелочных металлов распространен метод пламенной фотометрии. Этим методом были исследованы иловые воды с глубин до 170 м от поверхности дна в Тихом океане [54]. Метод позволяет получить общую картину распределения щелочных металлов. Для более детального изучения поведения натрия,

позволяющего вскрыть процессы, происходящие в морских осадках, точность этого метода недостаточна ( $\sim 5\%$ ), так как она лежит в пределах реальных изменений концентрации натрия в иловых водах.

Определение натрия в иловых водах проводилось весовым методом в модификации Барбера и Кольтгофа [93], разработанным О. П. Опариной [103] применительно к морской воде и нами для иловой воды [72]. Та же примерно концентрация натрия в иловых водах и аналогичный солевой фон позволили нам определять натрий в малой навеске пробы (1 г) без предварительной обработки. При тщательном проведении анализа и постоянной температуре лаборатории точность, установленная методом добавок,  $\pm 0,5\%$ . Метод заключается в осаждении натрия большим избытком реактива в виде  $\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , отделении осадка фильтрованием в тиглях № 3 и 4, промывании под слабым вакуумом этиловым спиртом, насыщенным тройной солью, и взвешивании осадка [72].

**К а л и й.** Калий в иловых водах определялся объемным кобальтнитритным методом, в принципе близком к описанному М. И. Кривенцовым [104, 105] для анализа природных вод, но с введенными нами изменениями применительно к малым количествам калия в пробе. Отделение осадка центрифугированием (по И. М. Коренману [106]) и промывание его специальной жидкостью для понижения растворимости осадка позволили определить калий в иловых водах (2 г) с удовлетворительной точностью ( $\pm 2\%$ ).

Метод заключался в удалении из пробы органического вещества и аммония, осаждении калия кобальтнитритом натрия, отделении и промывании осадка с центрифугированием после каждой операции. Полученный осадок окислялся избытком перманганата, определение заканчивалось титрованием перманганатом щавелевокислого натрия, прибавляемого также в избытке [72].

Для количественного определения калия предложены самые разнообразные реагенты. Критическая оценка современных и классических методов отделения и определения калия приведена в работе [107].

Многие отечественные и зарубежные работы посвящены методам определения калия с помощью тетрафенилбората натрия. Этот реактив рекомендуется для определения калия и в морской воде [108], но тогда нужен большой объем пробы (50 мл).

В последнее время мы определяли калий весовым тетрафенилборатным методом в модификации Ф. Ф. Курдиной и Е. Т. Ильиной [109]. Определение проводили в 5 г иловой воды. Калий осаждался после удаления органического вещества и иона аммония тетрафенилборатом натрия при pH 2. Осадок фильтровался через тигель Шотта № 4, промывался специальной промывной жидкостью, сушился при  $120^\circ\text{C}$  и взвешивался. Точность определений  $\pm 1\%$ .

**А м м о н и й.** Ион аммония определяют фотометрически с помощью реактива Несслера после обработки пробы раствором сегнетовой соли и концентрированной щелочью [88]. Определение выполняют немедленно по получении иловых вод в судовой лаборатории.

**К а л ь ц и й и м а г н и й.** Для определения щелочноземельных элементов в иловых водах использовались два метода.

1. Кальций и магний определяли из одной пробы иловой воды, магний — в фильтрате после отделения кальция. Для кальция был разработан вариант известного оксидиметрического метода [110] с учетом рекомендаций И. П. Алимарина и Б. И. Фрид [111]. Кальций после удаления органического вещества

осаждался щавелевокислым аммонием и отделялся центрифугированием. Анализ заканчивался титриметрически — титрованием перманганатом.

Магний определяли в фильтрате осаждением с помощью оксихинолина с последующим объемным окончанием [112].

Титрование растворенного в соляной кислоте оксихинолята магния осуществлялось бромид-броматной смесью [111, 113] в присутствии натриевой соли метилового красного [106].

Подробное описание методов и литература приведены в работе [72].

2. По второму методу определяли сумму кальция и магния и в отдельной пробе — кальций; магний, таким образом, вычислялся по разности. Определение проводилось титрованием 1 г иловой воды раствором кислой натриевой соли этилендиаминотетроуксусной кислоты с эриохром-черным в качестве индикатора для суммы кальция и магния, и с мурексидом — для кальция [114]. Сравнение данных, полученных нами для содержания кальция и магния в иловых водах комплексометрическим методом, с данными, полученными для кальция оксидиметрическим методом, и магния — оксихинолиновым, дало удовлетворительные результаты.

Хорошие результаты были получены Б. А. Скопинцевым, Р. В. Воробьевой, Л. А. Штуковской [115], при сравнении трилонометрического метода определения кальция и магния в морской воде с классическими методами анализа кальция (титриметрическим — оксалатным) и магния (гравиметрическим в виде пирофосфата) [116]<sup>1</sup>.

Сухой остаток. Общую концентрацию солей в иловых водах нельзя определять по хлорности, пользуясь формулами пересчета, например — формулой Кнудсена, как это принято для определения солености морской воды. Солевой состав иловых вод может быть существенно изменен в процессе диагенеза. Направленность и интенсивность изменений концентраций отдельных элементов солевого состава зависит от ряда факторов и индивидуальна для каждого элемента. Поэтому для определения общей концентрации иловых вод применяют определение сухого остатка. Полученная величина сухого остатка служит также контролем точности анализа.

Сухой остаток определяют по методу И. В. Тананаева и И. М. Левиной [117], заключающемся в выпаривании пробы иловой воды с NaF и последующем высушивании осадка при 180°С до постоянного веса [72].

Аналогичный метод применяется и для прямого определения суммарной концентрации солей в морской воде [86].

## § 2. Определение иода и фтора в иловых водах

Иод. Методам определения иода посвящено много работ. Обзоры применительно к гидрохимическому анализу были даны Эвансом<sup>2</sup> в 1932 г., Беркли и Томсоном [118] и И. П. Гончаровой [119].

Обзор современных методов определения иода в природных водах приведен в статье Г. А. Павловой, О. В. Шишкиной [120].

При разработке метода определения иода в иловых водах трудность заключалась в том, что для анализа имеется, обычно, крайне ограниченное количество иловой воды. Вместе с тем, необходима

<sup>1</sup> В сумму кальция и магния входит также и стронций [116].

<sup>2</sup> Цитировано по Беркли, Томпсону [118].

достаточно высокая точность определений, чтобы обнаружить особенности распределения иода. Многие современные физико-химические методы при определенных достоинствах, главным образом в отношении быстроты выполнения и высокой производительности, не могли быть использованы для исследования иловых вод. Одни — в силу недостаточной точности и воспроизводимости (спектральные методы), другие — из-за необходимости иметь большой объем пробы для анализа или других обстоятельств, например, связанных с нежелательностью использования в ряде случаев токсических веществ, применяемых, в частности, в каталитическом методе по Беркли и Томпсону [118].

Мы остановились на микрообъемных методах из-за их высокой точности и надежности получаемых результатов. За основу были приняты методы, разработанные М. А. Драгомировой [121] и И. А. Гончаровой [122]. После введения некоторых изменений, описанных в [120], и проверки результатов на растворах чистых солей и в пробах иловых вод с введением добавок, метод позволил определять концентрацию иода с точностью  $\pm 3\%$ .

Пробу объемом 5—10 г обрабатывают бисульфитом калия и 4 N HCl, выпаривают досуха с насыщенным раствором поташа, сушат при 120° С и осторожно прокаливают для удаления органического вещества. Осадок переводят в раствор, нейтрализуют H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и добавляют H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> до кислой реакции (рН не менее 2). В качестве окислителя используют насыщенный раствор бромной воды, избыток которой разрушают кипячением. После прибавления избытка КJ выделившийся иод титруют, как обычно, тиосульфатом в присутствии крахмала.

Подробное описание метода, очистка и приготовление реактивов и пропись приведены в работе Г. А. Павловой и О. В. Шишкиной [120].

**Ф т о р.** Все современные методы определения фтора основаны на способности ионов фтора разрушать окрашенные органические комплексы некоторых металлов (циркония, тория, титана, алюминия и железа), образуя очень стойкие бесцветные соединения — фториды перечисленных металлов.

При выборе метода определения фтора в иловых водах надо учитывать, что для анализа приходится располагать малым объемом иловой воды, а следовательно, и малым количеством фтора в пробе, поэтому мы ориентировались на фотометрические методы.

Попытки определять фтор в иловых водах по методу А. А. Зенина [123—125] (с торий-ализариновым лаком в качестве окрашенного комплекса), рекомендуемому для природных вод с предварительным отделением фтора, удовлетворительных результатов не дали. Использование метода Гринхальч и Райли [126] (с лантан-ализариновым лаком) для иловых вод с их разнообразным солевым фоном без предварительного, как рекомендуют авторы, отделения фтора не увенчалось успехом. Результаты получались завышенными.

В основу разработанного нами метода определения фтора в иловых водах был положен способ А. Ф. Кутейникова, В. М. Бродской, Г. А. Ланского [127]. Он заключается в определении фтора с помощью арсеназо-алюминиевого комплекса после отделения фтора от

мешающих элементов. Константа нестойкости комплекса с арсенозо I равна  $1,5 \cdot 10^{-10}$ . Молярный коэффициент светопоглощения — 17 500 для 580 мк [128].

После проведения ряда опытов с целью найти оптимальные условия для определения фтора в иловых водах, на основе указанного метода была выработана пропись. Оценка точности определения фтора проведена на опытах с введением известного количества фтора в искусственную морскую воду, приготовленную по прописи Лаймена и Флеминга (по Харвею [129]). Ошибка составила  $\sim 10\%$ .

Из пробы иловой воды, после удаления органического вещества, отгоняют фтор в виде  $H_2SiF_6$  в условиях, рекомендуемых А. И. Пономаревым [130]. Дисциллят подщелачивают 10%-ной NaOH по лакмусу, упаривают и переносят в мерную колбу, доводя объем до 100 мл. От полученного раствора отбирают 10 мл в мерную колбу емкостью 50 мл и добавляют из бюретки точно 1,5 мл раствора арсенозо I. К окрашенному в малиновый цвет раствору добавляют по каплям 2%-ную HCl до перехода окраски в оранжевую и затем прибавляют 0,001 M  $Al(NO_3)_3$  и ацетатный буферный раствор, доводя водой до 50 мл. Оптическую плотность измеряют на фотоколориметре ФЭК-56-Д со светофильтром с максимумом пропускания при 580 мк. Измерение оптической плотности проводят дифференциальным способом, дающим более воспроизводимые результаты [47].

### Глава III

## МЕТОДЫ АНАЛИЗА МОРСКИХ ОСАДКОВ

### § 1. Определение хлора, брома, иода и фтора

Определение всех элементов проводят в отдельных навесках<sup>1</sup>.

**Х л о р.** В основу метода определения хлора были положены методы, принятые для анализа различных пород, руд и минералов, изложенные в работах главным образом И. П. Алимарина и Б. И. Фрид [131], Бене [132], Р. Л. Телешовой [133] и др.

После разложения пробы сплавлением с NaOH и удаления гидроокиси хлор определяют в кислом растворе по методу Фольгарда<sup>2</sup>.

Навеску высушенного и хорошо измельченного ила  $\sim 1$  г сплавляют с 6-кратным количеством NaOH в корундовых тиглях при  $450^\circ C$  (слабокрасное каление) до получения однородной стекловидной массы. После охлаждения плав выщелачивают малыми порциями горячей воды. Выпавшие гидроокиси отфильтровывают, фильтрат нейтрализуют 10 N  $HNO_3$  до нейтральной реакции по лакмусу и добавляют 2-3 капли избытка кислоты. К горячему фильтрату прибавляют такое количество 0,1 N  $AgNO_3$ , чтобы его было на 2—3% больше, чем требуется для осаждения всего находящегося в пробе хлора. Стакан с выпавшим

<sup>1</sup> Методика определения иода и фтора приведена в наших публикациях [45, 47].

<sup>2</sup> При определении хлора определяется сумма хлора, брома и иода. Если количество хлора выражается целыми числами на сухую навеску (1—3 в зависимости от влажности илов), то количество брома будет порядка  $6-8 \cdot 10^{-3} \%$ , а иода до  $2 \cdot 10^{-2} \%$ , т. е. в пределах точности определений хлора.

осадком нагревают на водяной бане 30 мин. до полной коагуляции осадка. Осадок отфильтровывают через фильтр № 4, промывают 2—3 раза малыми порциями бидистиллята подкисленного  $\text{HNO}_3$  (2 капли конц.  $\text{HNO}_3$  на 50 мл воды). К фильтрату прибавляют 3 капли насыщенного водного раствора железо-аммонийных квасцов и титруют при перемешивании магнитной мешалкой 0,1 *N* раствором роданида аммония до появления желто-красного окрашивания. Параллельно проводят глухой опыт с теми же количествами реактивов.

Опыты, проведенные для оценки метода, показали, что при содержании хлора в осадках 0,80—3,20% отклонения от средних содержаний составляют не более  $\pm 0,01$ —0,03%.

**Б р о м и и о д.** Определение брома и иода в твердых веществах, минералах, различных породах и морских илах сводится к разложению навески материала, экстракции брома и иода спиртом и собственно определению. После разложения и экстракции бром и иод в полученном растворе определяются так же, как и в иловых водах.

Изучая разные методы и приемы извлечения галогенов, нельзя не согласиться с большинством авторов, которые отмечают две наиболее сложные операции, влекущие за собой потери иода и брома. Первая — это сплавление со щелочами, которое необходимо проводить очень осторожно, допуская только легкое покраснение дна тигля (температура не выше 450° С).

Для осадочных пород с особенно высоким содержанием органического вещества, во избежание потерь иода, Л. А. Гуляева и Е. С. Иткина [134] разработали метод сплавления в герметически закрывающихся микробомбах, предложенных М. О. Коршун и И. Э. Гельман [135] для анализа галогенов в органическом веществе.

На основании данных о растворимости калиевых и натриевых солей брома и иода в спирте Бене [132] рекомендует для определения брома сплавление исследуемого материала проводить с  $\text{NaOH}$ , а при определении иода — с  $\text{KOH}$ .

Вторая операция — это экстракция иодидов и бромидов спиртом. Она занимает длительное время и требует от исполнителя большого навыка и терпения.

Многочисленными опытами показано, что извлечение иода (брома) спиртом происходит полнее при переводе массы из порошкообразного в пастообразное состояние [84, 136—141]. Это достигается путем регулирования добавок спирта, воды и поташа.

Для определения брома 1 г воздушно-сухого измельченного ила сплавляют с 6-кратным количеством  $\text{NaOH}$  при температуре не выше 450° С до получения однородной жидкой массы. Плав после охлаждения растворяют в горячем бидистилляте. К раствору прибавляют 5 г углекислого аммония для перевода щелочей в углекислые соли. Нерастворимый осадок отфильтровывают через фильтр «синяя лента», промывая водой. Фильтрат и промывные воды выпаривают в платиновой чашке на водяной бане досуха. Сухой остаток тонко растирают агатовым пестиком и при легком подогревании экстрагируют бром 8—9 раз 85%-ным спиртом. Все спиртовые экстракты выпаривают на водяной бане досуха. Сухой остаток растворяют в малом объеме бидистиллята и переносят в колбу для титрования. Пробу нейтрализуют 0,5 *N*  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и далее определение брома проводят так же, как в иловой воде [72].

Для определения иода 1 г ила<sup>1</sup> натуральной влажности смешивают с 6 г КОН, подсушивают и сплавляют на газовой горелке при температуре не выше 450° С до получения однородной жидкой массы. Охлажденный плав растворяют в горячем бидистилляте и переносят в платиновую чашку. Добавляют 5 г углекислого аммония для перевода щелочей в углекислые соли и упаривают раствор до 20—30 мл. Осадок отфильтровывают через фильтр «синяя лента», промывают малыми порциями горячего бидистиллята примерно 20 раз. Фильтрат выпаривают в платиновой чашке, на бане, досуха. Остаток сушат при 150° С для перевода двууглекислых солей в углекислые. Сухой остаток, содержащий весь иод, слегка смачивают бидистиллятом и тщательно растирают до однородной пасты в платиновой чашке агатовым пестиком. В пасту вносят 7—10 мл спирта, слегка подогревают на бане с температурой не выше 60—70° С и после растирания в течение 5 мин. (получение осадка в виде пасты добиваются прибавлением нескольких капель поташа) прозрачный спиртовой экстракт декантируют в другую чашку. Эту операцию повторяют 9 раз. Все спиртовые экстракты выпаривают на бане досуха. Сухой остаток, содержащий весь извлеченный иод, растворяют в бидистилляте и переносят в колбу для титрования. Далее определение иода проводят так же, как и в иловой воде [120].

Найденное в пробе количество иода относят к взятой навеске ила и, зная влажность, выражают в процентах на сухой ил.

Точность определений не ниже 10%.

**Ф т о р.** Определение фтора состоит из трех операций: разложение осадка (сплавлением), отгонка фтора и его определение.

Навеску ила ~1 г сплавляют с 6-кратным количеством углекислого калия-натрия, как это рекомендует А. И. Пономарев [130]. Плав переносят в колбу Вюрца объемом 100 мл, растворяя в 30 мл горячего бидистиллята. Далее отгонку фтора и его определение проводят так же, как и в иловых водах [47].

При содержании фтора в осадках ~ 0,050% отклонения не превышают ± 0,001%.

Для определения галогенов в водной вытяжке навеску ила натуральной влажности (5—10 г) отмывают на воронке Бюхнера горячей водой до отрицательной реакции на хлор-ион. Фильтрат упаривают на водяной бане и переносят в мерную колбу на 50 мл. Бром и иод определяют методами, принятыми для определения этих элементов в иловых водах. Хлор определяют объемным методом из аликвоты 10 мл, титрованием азотнокислым серебром с хроматом калия в качестве индикатора.

## § 2. Измерение активной реакции и окислительно-восстановительного потенциала

**Активная реакция** в морских осадках измеряется при помощи толстостенного стеклянного электрода. В качестве измерительного прибора используются потенциометры различных марок, в частности, нами применялись ЛП-5, ЛП-57, датский ламповый потенциометр «рН-Метер» фирмы «Radiometr». Калибровка стеклян-

<sup>1</sup> При очень малом содержании иода в осадках навеску увеличивают до 2 г.

ного электрода проводится ежедневно по стандартным буферным растворам с рН 3,98; 6,83 и 9,15 при 25° С. Приведенные в таблицах второго раздела величины рН даны без поправок и без приведения к температуре *in situ*.

Окислительно-восстановительный потенциал измеряется при помощи платиновых электродов в виде пластинок площадью 1 см<sup>2</sup>. В качестве сравнительного электрода применяется каломельный электрод с насыщенным раствором КСl. Перед измерением Eh платиновые электроды проверяют на буферной смеси, состоящей из 1/300 М растворов железосинеродистого и железисто-синеродистого калия и 1/10 М КСl. Электроды считают пригодными, если при измерении буферной смеси они показывают одинаковое число милливольт на приборе, равное + 180 мв. В пробу или погружают одновременно два платиновых электрода и один каломельный. Скорость установления потенциала при нормальных условиях около 3 час. Измерения проводят на тех же потенциометрах, что и рН. Окислительно-восстановительный потенциал Eh в абсолютных величинах, отнесенных к водородному электроду, определяют по формуле

$$E_h = E_{h_{\text{изм}}} + 250 - 0,65(t - 18),$$

где  $t$  — температура воздуха в лаборатории.

Немедленно по извлечении колонок пробы осадка, предназначенные для измерения рН и Eh, помещают в герметически закрытые сосуды со вставленными в них электродами. По установлении потенциала проводят измерения.

#### Глава IV

### МАТЕРИАЛ ИССЛЕДОВАНИЯ

Материалом для исследования иловых вод послужили пробы осадков, собранные в течение 1952—1966 гг. в экспедициях на научно-исследовательских судах: «Витязь» в Тихом и Индийском океанах, Охотском, Беринговом, Аравийском, Красном и других морях; «Михаил Ломоносов» в Атлантическом океане, Средиземном, Балтийском и Норвежском морях. В ряде перечисленных океанографических экспедиций (в 1952 г. в Охотском море и позднее в рейсах, проводившихся по планам Международного геофизического года и Международного геофизического сотрудничества в Тихом и Атлантическом океанах) принимал участие автор. Участие в рейсах дало возможность автору отработать методы сбора и выделения иловых вод, а также частично разработать и усовершенствовать некоторые методы анализа, которые выполнялись на судне.

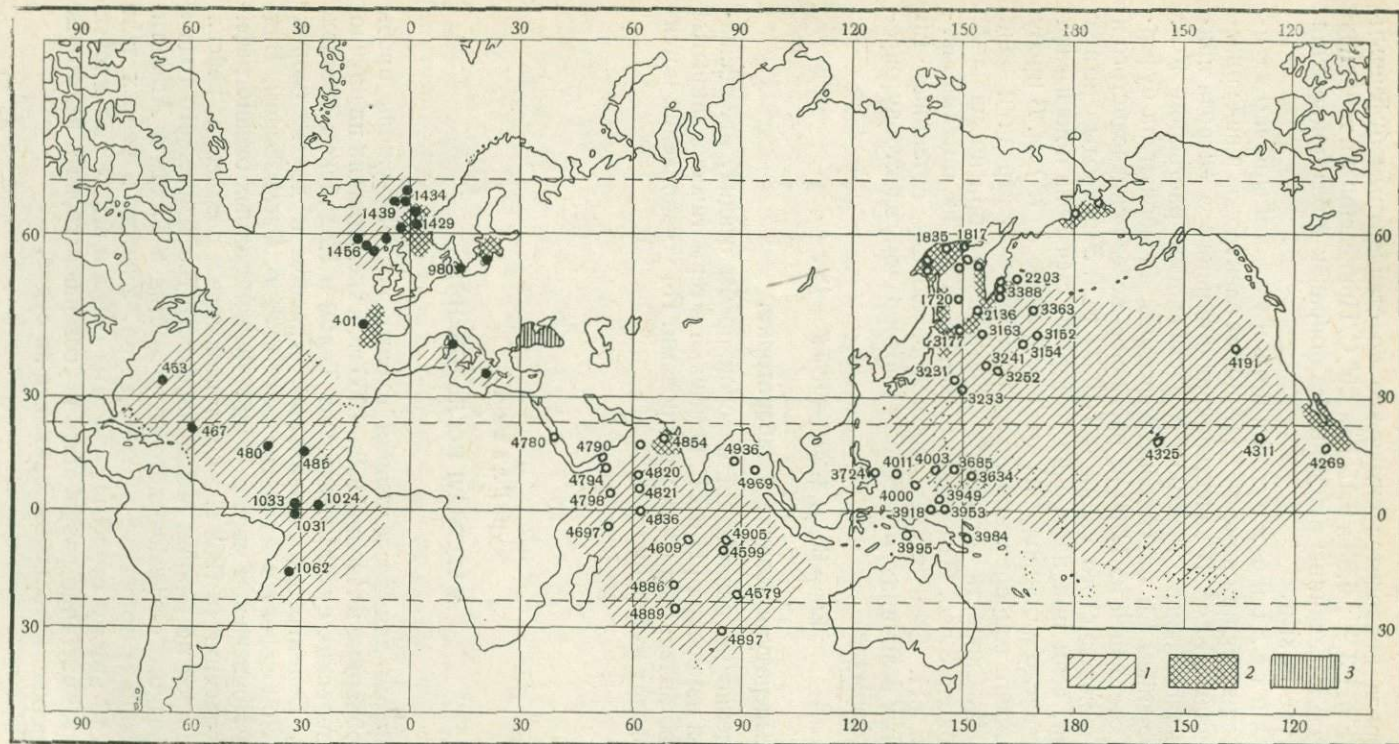


Рис. 2. Схема расположения станций нис «Витязь» (○) и нис «Михаил Ломоносов» (●) и областей распространения иловых вод различного типа

1 — морской тип; 2 — хлоридно-щелочной; 3 — хлоридно-натрий-кальциевый

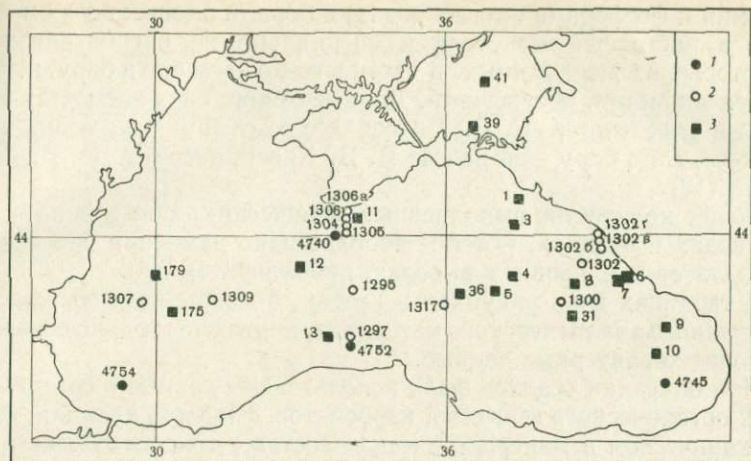


Рис. 3. Схема расположения станций в Черном и Азовском морях нис «Витязь» (1), нис «Михаил Ломоносов» (2) и нис «Академик С. Вавилов» (3)

Большой материал был собран в Черном море во время экспедиций на судах «Академик С. Вавилов» в 1956—1958 гг., «Витязь» в 1960 г. и «Михаил Ломоносов» в 1964 г.

Таким образом, полученный материал представляет иловые воды основных типов осадков пелагической области, т. е. осадков, покрывающих дно преобладающей части океанов. Образцы были получены по широтным и меридиональным разрезам, пересекающим все основные типы глубоководных осадков глинистых восстановленных, известковых, красных глин, кремнистых (диатомовых и радиоляриевых). Изучены также иловые воды осадков глубоководных желобов — Марианского, Япского, Курило-Камчатского; котловин — Филиппинской, Европейской, Северо-Американской и Северо-Африканской. В морях открытых, свободно соединяющихся с океаном (Охотском и Норвежском), были исследованы иловые воды центральных и окраинных районов, а также окраинных впадин.

Пробы осадков для исследования иловых вод были получены на 219 станциях (основные из них приведены на схематических картах рис. 2 и 3). В большинстве случаев колонки были от 3 до 12 м. По всей длине колонок были отобраны пробы для выделения иловых вод и анализов самих илов. Всего выполнено более 700 полных анализов основного солевого состава иловых вод.

Для изучения распределения галогенов (хлор, бром, иод и фтор) проводились анализы как в иловых водах, так и в твердой фазе илов (главным образом, иода и фтора). На ряде станций для сравнения анализировались придонные воды.

Полученные в ряде экспедиций (в Охотском и Норвежском морях, в Тихом океане) данные о распределении биогенных элементов

кремния и фосфора (в иловых водах) и бора (в иловых водах и осадках) в настоящей монографии специально не рассматриваются. Некоторые из этих данных, в частности по кремнию и бору, используются лишь при обсуждении. Данные о биогенных элементах изложены в ряде статей С. В. Бруевича с сотрудниками, упомянутых в тексте, а по бору — в работе В. В. Красинцевой и О. В. Шишкиной [18].

Общее количество выполненных химических определений в иловых водах и осадках, которое использовано нами при обсуждении результатов анализов и в выводах, превышает 12 000.

В таблицах и на рисунках в главах, посвященных обсуждению полученного аналитического материала, приведены только основные, наиболее характерные данные.

При описании осадков были использованы данные о содержании в них органического вещества, карбонатов, фосфора, кремния, серы; о механическом и минералогическом составе, емкости обмена и составе обменных катионов; о содержании глинистых минералов, возрасте осадков и т. д. Эти сведения получены как от химического и геологического отделов и лабораторий Института океанологии АН СССР, так и от других институтов. Основные данные о содержании органического вещества и карбонатов были получены от лаборатории сравнительной литологии Института геологических наук АН СССР, от бывшей Геохимической лаборатории Союзморнии проекта ММФ СССР и из химического отдела Института океанологии АН СССР; о гранулометрическом и минералогическом составе осадков — от Отдела геологии океана этого же института и Союзморнии проекта.

## ТИПЫ ВОД, ФОРМИРУЮЩИХСЯ В ПРОЦЕССЕ ДИАГЕНЕЗА В МОРСКИХ И ОКЕАНИЧЕСКИХ ОСАДКАХ

В результате многолетних исследований было показано, что основной солевой состав вод, заключенных в морских и океанических осадках, с течением времени, в зависимости от физико-химического характера среды, или существенно преобразуется, так что формируются новые типы вод, или на протяжении сотен и тысяч лет претерпевает только небольшие изменения, и тип воды сохраняется морским.

Морская (океаническая) вода представляет собой раствор солей с концентрацией  $\sim 35$  г/кг, в котором основные элементы составляют  $\sim 99,9\%$  солевого состава.

Принадлежность элемента к основному солевому составу вод океана определяется двумя основными признаками — наибольшим содержанием в воде и наименьшей изменяемостью. Границей между элементами основного солевого состава и микроэлементами является величина  $10^{-4}\%$  [142].

Такое разделение элементов на основные и микроэлементы, как замечает С. В. Бруевич [143], до известной степени условно, так как некоторые элементы, например, кремний или кальций, по одним признакам могут быть отнесены к основному составу, по другим — к микроэлементам.

В основной солевой состав океанической воды входят катионы натрия, калия, кальция, магния, стронция — и анионы хлора, брома, фтора, сульфата, карбоната и бикарбоната, также борная кислота.

В иловых водах к основным катионам присоединяется комплексный ион аммония, концентрация которого в некоторых типах иловых вод приближается к концентрации калия. Из элементов основного солевого состава в иловых водах рассматриваются натрий, калий, кальций, магний, аммоний, хлориды, бромиды, сульфаты, сумма карбонатов и бикарбонатов, обозначаемая как щелочной резерв. Содержание фтора рассматривается нами не в связи с основным солевым составом, как это принято для морской воды, а вместе с другими галогенами.

Происхождение элементов основного солевого состава океанской воды по современным представлениям связано с разными процессами и источниками для катионов и анионов. Как было показано А. П. Виноградовым [144], источником главных катионов ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ) являются разрушающиеся горные породы литосферы. Главные анионы ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) не могут быть продуктами выветривания горных пород литосферы вследствие малого содержания их в этих породах, что ясно следует из данных табл. 6. Источником анионов, по А. П. Виноградову [144], являются пары и газы, генерируемые веществом мантии и выносимые из внутренних частей земли.

Таблица 6

Соотношение между поступлением элементов в океан и их содержанием в настоящее время в морской воде [150, стр. 295]

Ион	Поступило в процессе выветривания пород, г/м <sup>2</sup> *	Современное содержание, г/м <sup>2</sup> *	Соотношение содержания в % к поступлению
$\text{Na}^+$	16 980	10 561	62
$\text{Mg}^{2+}$	12 540	1 272	10
$\text{Ca}^{2+}$	21 780	400	1,8
$\text{K}^+$	15 540	380	2,4
$\text{Cl}^-$	188,4	18 980	10 074
$\text{S}(\text{SO}_4^{2-})$	312	884	283
$\text{Br}^-$	0,972	65	6 687
$\text{J}^-$	0,18	0,05	28
$\text{F}^-$	540	1,4	0,3

\* Если считать (согласно Гольдшмидту), что на каждый килограмм морской воды приходится 600 г первичной магматической породы, прошедшей весь цикл выветривания. Содержание Na, K, Mg, Ca, S и др. в первичной магматической породе взято, по Гольдшмидту [151], содержание Cl и Br — по Л. С. Селиванову [84].

\*\* По данным Харвея [129]; Свердруп, Джонсона и Флеминга [152].

Сформировавшийся в процессе химической эволюции Земли солевой состав океана, близкий к современному, в течение последующих геологических периодов, по мнению большинства геологов и геохимиков, мало изменялся [145, 146]. Все данные, полученные в разное время учеными многих стран, подтверждают, что солевой состав вод открытой части океана как по протяженности, так и по глубине (за исключением карбоната кальция) является в пределах точности, применявшихся для анализа методов весьма однородным [147—149].

Основной солевой состав современной океанической воды приведен в табл. 7.

Основной солевой состав современной океанической воды ( $S = 35\text{‰}$ ) по сводке Лаймана и Флеминга [149] в пересчете Бруевича [143, 153]

Ион	г/кг	мг-экв/кг	Отношение к $\text{Cl}^-$
$\text{Cl}^-$	19,3534	545,82	
$\text{SO}_4^{2-}$	2,7007	56,23	0,1394
$(\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-})$	0,1427*	2,34*	0,00735*
$\text{Br}^-$	0,0659	0,83	$0,0034 \left( \frac{\text{Cl}^-}{\text{Br}^-} = 293 \right)$
$\text{H}_3\text{BO}_3$	0,0265	—	0,00137
$\text{F}^-$	0,0013	0,07	0,00007
С у м м а		605,29	
$\text{Na}^+$	10,7638	468,06	0,5549
$\text{Mg}^{2+}$	1,297	106,66	0,06695
$\text{Ca}^{2+}$	0,4080	20,35	0,02106 <sup>2*</sup>
$\text{K}^+$	0,3875	9,91	0,0200
$\text{Sr}^{2+}$	0,0136	0,31	
С у м м а		605,29	

\* Сумма ионов  $(\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-})$  выражена в  $\text{HCO}_3^-$ .

<sup>2\*</sup> Для отношения  $\text{Ca}^{2+}/\text{Cl}^- = 0,022$  взята сумма кальция и стронция.

Однородность солевого состава вод Мирового океана представляется, по мнению С. В. Бруевича, весьма убедительной из сопоставлений, с одной стороны, общего количества солей в Мировом океане, которое в 20 миллионов раз превосходит ежегодное поступление с речным стоком, и с другой — высокого темпа полного водообмена, который для Тихого океана составляет 110 лет [154], а для других океанов меньше [143].

Однородность состава главных элементов океанической воды В. И. Вернадский [1] считал планетарной константой.

Однако если бы было возможно повысить точность методов анализа, то может быть для ряда элементов наблюдались бы отклонения. Над повышением точности и разработкой прецизионных методов анализа океанических вод ведутся работы в Национальном океанографическом институте в Англии. Некоторые данные по этому вопросу приводит С. В. Бруевич [143].

В водах открытых морей, свободно соединяющихся с океаном, в частности Охотском, Беринговом и Норвежском, наблюдаются небольшие изменения общей минерализации вод, в то время как относительный состав элементов сохраняется постоянным. Во внут-

риконинентальных морях, например в Черном, при сильно различающейся минерализации воды и несколько большем содержании бикарбонатов, в отношениях отдельных элементов к хлорности наблюдаются только небольшие отклонения [155]. В целом для сравнения с гораздо большими изменениями, наблюдаемыми в иловых водах Черного моря, можно считать относительный состав воды таким же, как в океане. В Балтийском море, вследствие большого речного стока при небольшом объеме моря, изменяются как общая минерализация воды, так и отношения между основными элементами их солевого состава. В еще большей степени отклонения от нормальных отношений элементов к хлорности отмечены в Азовском море, где усиливается влияние элементов речного стока:  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ .

Захваченная осадками в процессе седиментации морская вода является жидкой фазой гетерогенной системы, которую представляют собой морские осадки в целом.

Осадки являются неоднородной в химическом, физическом и биохимическом отношении средой. Они состоят из обломков пород, сносимых в океан, продуктов вулканической деятельности, отдельных зерен минералов, гелеподобных соединений железа, алюминия, живого и отмершего органического вещества (бактерии, обломки раковин, скелетов и т. д.), продуктов жизнедеятельности животных и растений, солей, содержащихся в пропитывающей осадки воде. Минеральные частицы имеют разнообразные размеры от гальки и гравия до коллоидных частиц, обуславливают разный гранулометрический состав.

В процессе седиментации глинистых частиц формируется их поглощающий комплекс, определяемый составом воды бассейна. Обменные катионы поглощающего комплекса частиц, достигших дна, приходят в равновесие с катионами иловой воды, состав которых в верхних слоях осадка не отличается от состава катионов воды бассейна.

Из данных табл. 8 следует, что в поглощающем комплексе содержится  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{K}^+$  около 3—4%, а  $\text{Na}^+$  и  $\text{Ca}^{2+}$  — около 6—7% от всего их количества в осадке. Количества обменных  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  в поглощающем комплексе соизмеримы с содержанием их в иловой воде и на порядок ниже их количеств, связанных в минералах осадка.

Из четырех основных катионов только натрий преобладает в иловой воде. Остальные катионы в основном содержатся в минералах. Количественные соотношения этих элементов в иловых водах и осадках зависят не от содержания их в том или другом типе осадков, а от количества иловой воды в осадке. При высокой влажности ила, естественно, увеличивается и относительное содержание всех элементов в иловой воде по отношению к илу.

В распределении в осадках главных анионов, входящих в основной солевой состав иловых вод (хлор, бром, сульфаты), наблюдаются иные закономерности. Как следует из наших данных [48], почти

Распределение главных катионов для глинистого ила  
Красная глина, поверхностный слой, влажность 60% \*

Ион	Твердая фаза ила **		Поглощающий комплекс **		Иловая вода **	
	% на сухой ил	% к сумме	% на сухой ил	% к сумме	% на сухой ил	% к сумме
Na <sup>+</sup>	1,13	38,4	0,195	6,6	1,610	55,0
K <sup>+</sup>	2,70	94,0	0,113	3,8	0,058	2,2
Ca <sup>2+</sup>	0,98	87,7	0,078	6,9	0,061	5,4
Mg <sup>2+</sup>	2,31	89,5	0,074	2,9	0,195	7,6

\* Если при отмывании осадка от растворимых солей (солей иловой воды) обменный комплекс не нарушен, то данные для твердой фазы ила должны быть уменьшены на количества катионов в поглощающем комплексе. Но обычно при отмывании осадка затрагивается и обменный комплекс, так что часть катионов переходит в раствор. Содержание катионов в твердой фазе осадка дано поэтому без поправки, что несколько искажает соотношения в распределении катионов, но в целом картины не меняет.

\*\* Данные для ила, освобожденного от солей иловой воды, без пересчета на бескарбонатный материал по Эл-Векил и Райли [158], стр. 79.

\*\* Данные для обменного комплекса по Е. Д. Зайцевой [159, стр. 283]; пересчеты наши.

\*\* Данные для иловой воды по О. В. Шишкиной [42, стр. 296] (при пересчете на сухой ил влажность принята равной 60%).

весь хлор (97—99%) и основное количество брома (80—90%), как это будет показано ниже, содержатся в иловой воде. Следовательно, концентрация этих элементов в иловой воде почти полностью определяет распределение их в морских и океанических осадках. Согласно данным Э. А. Остроумова и И. И. Волкова [156, 157], количество сульфатов в иловых водах разных по типу океанических и морских осадков колеблется от 50 до 100% от всего количества их в осадках. Основным фактором, определяющим метаморфизацию иловых вод в толще осадков, является содержание в них органического вещества — основного источника энергии в процессах диагенеза.

В результате анализа большого фактического материала были установлены три типа иловых вод, существенно разные по своему основному химическому составу.

I. Иловые воды, сохранившие в целом морской тип, т. е. Cl — Na — SO<sub>4</sub> — Mg, несмотря на небольшие изменения отдельных элементов солевого состава.

II. Иловые воды, преобразовавшиеся в процессе диагенеза в хлоридно-щелочные, почти бессульфатные воды.

III. Иловые воды, превратившиеся в хлоридно-натрий-кальциевые, почти бессульфатные воды.

Первый тип, к которому относятся иловые воды океанов и открытых районов окраинных морей, свободно сообщающихся с

океаном, целесообразно<sup>1</sup> подразделить, в зависимости от основных типов осадков, на следующие<sup>1</sup>:

1) иловые воды глинистых окисленных илов — типа красных глин и радиоляриевых илов. Эти иловые воды рассматриваются на примере Тихого, Атлантического и Индийского океанов;

2) иловые воды известковых окисленных илов. Материалом для их изучения послужили иловые воды Тихого и Атлантического океанов и Средиземного моря;

3) иловые воды глинистых серых восстановленных илов. Примером их могут служить иловые воды северо-западной части Тихого океана и открытой части Охотского моря;

4) иловые воды диатомовых илов. Они рассматриваются на примере иловых вод впадин и котловин Тихого и Атлантического океанов.

Если иловые воды первого типа (морского) имеют широкое распространение, так как содержащие их осадки покрывают основную площадь дна Мирового океана, то иловые воды хлоридно-щелочного и хлоридно-натрий-кальциевого типов имеют, по сравнению с первым типом, локальное распространение. Иловые воды хлоридно-щелочного типа приурочены к обогащенным органическим веществом осадкам морских окраин, осадком окраинных морских впадин, а также к верхней толще осадков внутриконтинентальных морей. Третий тип вод (Cl — Na — Ca) обнаружен в глубинных осадках внутриконтинентальных морей. На карте основных станций схематически показано размещение исследованных типов иловых вод по площади Мирового океана (см. рис. 2).

## Глава V

### ИЛОВЫЕ ВОДЫ ОКЕАНА

В этой главе рассматриваются иловые воды основных типов океанических осадков. Общим признаком всех типов осадков пелагической части океана является сравнительная бедность их органическим веществом, что определяет слабое развитие процессов метаморфизации заключенных в них вод, сохранение в общих чертах их основного химического состава неизменным.

<sup>1</sup> Подразделение иловых вод в зависимости от типа осадков в известной степени условно, потому что имеется ряд переходных осадков (например, глинисто-известковых, глинисто-диатомовых и т. д.). При рассмотрении закономерностей изменения солевого состава иловых вод по вертикали в колонках наблюдаются случаи, когда верхний слой осадков одного типа ниже подстилается осадками другого типа. Однако в целом подразделение на типы помогает систематизировать полученный большой аналитический материал.

В этой главе рассматриваются иловые воды глинистых окисленных илов типа красных глин, известковых илов, глинистых восстановленных илов и кремнистых диатомовых и радиоляриевых илов.

## § 1. Иловые воды глинистых окисленных илов типа красных глин (на примере Тихого, Атлантического и Индийского океанов)

### *1. Некоторые данные о характере осадков*

Глинистые окисленные илы, имеющие оттенки от светло- до темно-шоколадных, распространены в океане на глубинах обычно более 4000 м.

Характерной особенностью этих глинистых илов, называемых красными глинами, является распространение в них железо-марганцевых конкреций, часто очень крупных, весом до 1,5 кг и более. Особенно широко распространены марганцевые конкреции в Тихом океане, осадки которого, по данным Эл-Векил и Райли [158], в 2 раза по сравнению с Атлантическим океаном богаче марганцем и несколько меньше железом. Конкреции, помимо высоких концентраций в них марганца, содержат рассеянные элементы — медь, цинк, никель, кобальт и др. В настоящее время изучению железо-марганцевых конкреций посвящено много работ как отечественных, так и зарубежных [160—164].

Содержание в красных глинах элементов с высшими степенями валентности (4-валентного марганца, 6-валентной серы, 3-валентного железа и т. д.) обеспечивает относительно высокие величины окислительно-восстановительного потенциала порядка + 500 мв в Тихом океане [165, 166] и примерно такие же величины Eh в окисленных глинистых и радиоляриевых осадках Индийского океана [167, 168]. Активная реакция среды в верхнем слое осадков и по вертикали в колонках красных глин в большинстве случаев близка к нейтральной (pH ~ 7). В некоторых пробах осадков из Тихого и Индийского океанов были отмечены величины pH немного ниже 7, т. е. слабо кислая реакция. Обычно низкие значения pH наблюдались в более глубоких слоях осадков, где щелочной резерв иловых вод также имел низкие значения [33, 42, 165, 168, 169]. В красных глинах и известковых илах Атлантического океана, по данным Сивера и др. [55], pH колебались от 7,0 до 7,5, причем значений ниже 7,0 отмечено не было.

О химическом составе наиболее распространенных в Мировом океане глубоководных осадков исчерпывающие сведения приведены Эл-Векил и Райли [158]. Этими авторами на примере осадков Атлантического океана рассмотрены три основных типа осадков: глинистые (красные глины), известковые и кремнистые.

Преобладающим элементом для всех типов осадков (для известковых — после кальция в виде CaCO<sub>3</sub>) является кремний.

Содержание кремнезема выше в кремнистых илах (70,61%)<sup>1</sup>, затем в известковых (61,86%) и глинистых (60,44%). Следующим по распространенности элементом для всех типов осадков является алюминий. Содержание  $Al_2O_3$  выше в глинистых илах (19,06%), несколько меньше в известковых (18,71%) и меньше всего в кремнистых (14,72%). Концентрация  $Fe_2O_3$  немного выше в глинистых (8,93%), чем в известковых (8,72%) и кремнистых илах (7,08%). Содержание  $P_2O_5$  близко в известковых и кремнистых илах (~ 0,30%), ниже в глинистых (0,16%). Эл-Векил и Райли отмечают, что связи между распределением в осадках фосфора и карбонатов и органического углерода не наблюдалось.

Известковые осадки в среднем более чем на 43%<sup>2</sup> состоят из  $CaCO_3$  и содержат 2,3%  $MgCO_3$ . Глинистые и кремнистые, напротив, содержат очень мало  $CaCO_3$  (0,79—1,09%) и  $MgCO_3$  (0,83—1,04%).

Содержание органического углерода во всех типах пелагических осадков низкое, в глинистых и кремнистых одинаково (0,22—0,24%), в известковых немного выше (0,32%), органического азота на порядок ниже и почти одинаково во всех типах осадков (0,014—0,016%).

Основные катионы иловых вод распределены в осадках разного типа следующим образом: содержание  $MgO$ ,  $CaO$  (не связанных с карбонатами) и  $K_2O$  выше в глинистых (3,73; 1,01 и 3,56%), меньше в известковых (2,89; 0,93 и 2,37%) и кремнистых (2,17; 0,83 и 2,09%) илах.

Концентрация натрия выше в известковом (1,71%  $Na_2O$ ) и глинистом (1,67%  $Na_2O$ ) илах и почти в 2 раза ниже в кремнистом иле (0,93%  $Na_2O$ ). В колонке красной глины по вертикали до глубины 5 м наблюдались небольшие колебания концентраций всех элементов. Так, для щелочноземельных металлов, не связанных с карбонатами, отмечена низкая и почти постоянная концентрация  $CaO$  (0,63—0,69%) и небольшие колебания концентраций  $MgO$  (3,12—3,44%).

Содержание  $Na_2O$  в осадках по вертикали колебалось в пределах (0,82—1,41%) и намечалась тенденция к понижению в более глубоких слоях осадка (4—5 м). Концентрация  $K_2O$  также несколько уменьшалась с глубиной по колонке от 4,16 до 3,73%. Таким образом, в распределении щелочных металлов между иловой водой и осадком наблюдается слабо выраженная тенденция к обеднению по вертикали осадков и обогащению этими элементами иловых вод, выражающаяся в относительном повышении в них коэффициентов  $Na/Cl$  и  $K/Cl$ .

Содержание  $CaO$  и  $MgO$  в глинистых пелагических осадках Атлантического океана, по данным Ландергринна [170], ниже чем в илах того же типа в Тихом и Индийском океанах. Концентрация  $Na_2O$  выше в илах Тихого, а  $K_2O$  примерно одинакова в илах всех океанов.

<sup>1</sup> Состав осадка дан без карбоната, воды и органического углерода.

<sup>2</sup> Данные для осадков, освобожденных от солей иловой воды.

Высокая степень дисперсности океанических осадков обуславливает развитие сорбционных процессов. Наибольшая в отношении этих процессов реакционная способность осадков обеспечивается содержанием в них частиц  $< 0,001$  мм, представляющих собой коллоидную фракцию осадка. Минералогически эту фракцию в основном составляют глинистые минералы, несколько разбавленные аморфным кремнеземом, а в красных глинах — окислами железа и марганца.

Обменная способность осадков, определяемая емкостью обмена катионов, почти целиком обеспечивается наличием в осадке этой фракции ( $< 0,001$  мм). Как было показано Е. Д. Зайцевой [159, 171], между емкостью обмена катионов поверхностного слоя осадков Тихого океана и содержанием в них фракции  $< 0,001$  мм наблюдалась прямая зависимость. На величину емкости обмена катионов кроме содержания фракции  $< 0,001$  мм оказывает влияние состав глинистых минералов, а также количество разбавителей — аморфных веществ с малой поглотительной способностью. Большое значение имеет также содержание органического вещества, но в осадках океана вследствие малого количества влияние его на емкость обмена невелико. По данным этого автора содержание фракции  $< 0,001$  мм в поверхностном слое красной глины тропической зоны океана составляло 24,4—47,9%, емкость обмена осадков в целом колебалась от 16,4 до 46,7 и в среднем была  $\sim 36$  мг-экв/100 г сухого осадка. По данным Ревелла (см. [152]), емкость обмена для красной глины составляла 27—39 мг-экв/100 г сухого осадка.

В осадках по вертикали емкость обмена катионов увеличивалась в среднем от  $\sim 36$  мг-экв/100 г сухого осадка на поверхности до  $\sim 60$  мг-экв/100 г сухого осадка в толще отложения [159, стр. 278]. Это увеличение емкости обеспечивалось изменением в красных глинах состава глинистых минералов, а именно, как было показано З. Н. Горбуновой [172], уменьшением количества гидрослюд и каолинита и увеличением монтмориллонита с большой емкостью поглощения. Увеличение емкости обмена красных глин по вертикали, как отмечает Е. Д. Зайцева [159], может быть связано и с присутствием в осадках аллофана и филлипсита, обладающих большей поглотительной способностью.

Исследование состава обменных катионов показало, что в соответствии с законом действующих масс последовательность их расположения в поглощающем комплексе соответствует той же последовательности расположения катионов в равновесной иловой воде, а именно  $\text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+$ <sup>1</sup>. По вертикали состав обменных катионов мало менялся и сохранялась последовательность их расположения в поглощающем комплексе.

<sup>1</sup> При сравнении распределения катионов в поглощающем комплексе и в равновесном растворе концентрации принято выражать в миллиграмм-эквивалентах (мг-экв). Распределение катионов между твердой фазой осадка, поглощающим комплексом и иловой водой в процентах на сухой осадок дано в табл. 8.

Состав и распределение глинистых минералов, главным образом монтмориллонита, гидрослюд, хлорита и каолинита, в красных глинах и других типах осадков Тихого и Индийского океанов было изучено З. Н. Горбуновой [173, 174], в осадках Атлантического океана В. А. Ерощевым-Шак [175—177] и другими авторами. Из основных породообразующих минералов в красных глинах Тихого океана широко распространены кварц и полевые шпаты. Подробные сведения о литологии и минералогии осадков Тихого и Индийского океанов приведены в работах П. Л. Безрукова, А. П. Лисицына, В. П. Петелина и др. [178—182], для исследованных нами осадков Атлантического океана — в работах М. В. Кленовой и др. [183—185]. Данные этих работ используются при рассмотрении результатов анализа иловых вод.

## 2. Основной химический состав иловых вод

Результаты исследования иловых вод из осадков типа красных глин были рассмотрены в наших публикациях по Тихому океану [33, 35, 36, 169], Атлантическому [43] и Индийскому [19]. Часть приводимых в этих работах данных сведена в таблицы и приводится в этой главе.

### а) Иловые воды поверхностного слоя осадков Тихого, Атлантического и Индийского океанов

Иловые воды поверхностного слоя красных глин (до глубины 0,5 м), по содержанию в них элементов основного солевого состава и соотношению этих элементов представляют собой почти нормальную океаническую воду (табл. 9—11). Отличия этих иловых вод от океанической воды заключаются лишь в небольших изменениях величин щелочного резерва против нормального. Как следует из табл. 9 и 10, среднее значение щелочного резерва иловых вод поверхностного слоя осадков Тихого и Атлантического океанов ниже нормального для вод океана ( $\sim 2,3$  мг-экв/кг). Для иловых вод Индийского океана он, напротив, немного выше. Так, средняя его величина в пробах, приведенных в табл. 11, равна 2,4 мг-экв/кг (четыре пробы). Средняя величина щелочного резерва иловых вод красных глин Индийского океана, по данным А. А. Железновой, была 2,46 мг-экв/кг (семь проб по материалам 33-го рейса нис «Витязь») при колебаниях от 2,0 до 2,9 мг-экв/кг<sup>1</sup>. Среднее для иловых вод того же типа осадков, по данным О. К. Бордовского [167], было 2,5 мг-экв/кг (10 проб по материалам 31-го рейса нис «Витязь») при колебаниях от 2,2 до 3,1 мг-экв/кг.

Таким образом, в иловых водах поверхностных слоев красных глин Индийского океана щелочной резерв, как правило, несколько выше нормальной величины, только в редких случаях ниже ее.

<sup>1</sup> Данные получены А. А. Железновой в рейсе.

В окисленных известковых осадках Индийского океана — другом, наиболее распространенном для глубоководной части океана типе осадков, иловые воды, по данным О. К. Бордовского [167] и А. А. Железновой, имели примерно те же, близкие к нормальным, величины щелочного резерва<sup>1</sup>. В связи с этим нельзя согласиться с заключением Т. И. Казминой и Т. П. Зибревой [51], считавших «особенностью» иловых вод поверхностных осадков Индийского океана повышение в них в 2—3 раза щелочного резерва. Такое заключение сделано авторами на основании анализа всего 13 проб иловых вод всех типов осадков от илов, взятых в устье Ганга, до красной глубоководной глины включительно<sup>2</sup>. Очевидно, щелочной резерв иловых вод различных типов осадков Индийского океана, как и других водоемов, будет различен, что связано с рядом причин, не изученных авторами.

Возвращаясь к рассмотрению иловых вод поверхностных слоев красных глин, можно отметить незначительное повышение концентрации сульфатов (средний коэффициент  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$  в иловых водах Тихого океана — 0,141, Индийского — 0,145) и тенденцию к повышению концентрации натрия. Среднее отношение  $\text{Na}^+/\text{Cl}^-$  в иловых водах колеблется от 0,562 до 0,564. Средние отношения  $\text{K}^+/\text{Cl}^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}/\text{Cl}^-$ ,  $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$  в иловых водах поверхностных осадков почти не отличаются от соответствующих отношений в морской воде.

Средняя суммарная концентрация элементов в иловых водах поверхностного слоя красных глин всех океанов не отличается друг от друга и общей суммы основных ионов нормальной океанской воды. Так, в Тихом океане эта величина равна (в мг-экв/кг) 1212, в Атлантическом — 1210 и в Индийском — 1210, а в морской воде — 1210.

#### б) Изменения иловых вод по вертикали

В иловых водах колонок красных глин, как следует из табл. 12 и 13, можно отметить прежде всего очень незначительные и не закономерные изменения как общей концентрации иловой воды, так и отдельных элементов ее солевого состава.

В исследованных красных глинах отсутствует процесс восстановления сульфатов<sup>3</sup> и их концентрация в иловых водах с глуби-

<sup>1</sup> О. К. Бордовским в 31-м рейсе нис «Витязь» и А. А. Железновой в 33-м рейсе нис «Витязь» были исследованы иловые воды всех типов осадков центральной и северной частей Индийского океана, Аравийского моря и Бенгальского залива. Всего было выполнено около 120 анализов щелочного резерва.

<sup>2</sup> В работе [51] нет указаний на методы получения, хранения и анализа иловой воды.

<sup>3</sup> Исключение представляет колонка 4609 в Индийском океане, которая сложена разными по характеру илами. Под верхними 140 см окисленного радиоляриевого ила находится толща восстановленных серых илов с гидротроилитом и пиритом, по составу терригенных. Такое наложение на терригенные осадки радиоляриевых П. Л. Безруков [186] объясняет опусканием дна океана.

Состав иловой воды из поверхностных

№ станции «Витязь»	Глубина, м	Слой в колонке, см	Осадки			
			характеристика	влаж- ность	Сорг	CO <sub>2</sub> карб
				%		
3152	5660	16—30	Ил глинистый светло-коричневый тонкий мягкий	—	0,29	0,15
3154	5660	0—20	Ил глинистый темно-коричневый мягкий тонкий	—	0,56	—
3233	5973	0—30	Ил глинистый коричневый со значительной примесью алевроита	—	0,40	0,08
3246	5694	0—30	Ил глинистый шоколадно-коричневый с примесью алевроита	—	0,33	0,42
3252	5397	3—31	Ил глинистый шоколадно-коричневый	—	0,66	0,50
3363	6282	0—30	Ил глинистый светло-коричневый с бурым оттенком с примесью алевроита	—	0,16	0,15
3631	5340	5—12	Ил глинистый светло-шоколадный мягкий липкий	56,4	0,23	0,16
3634	6050	8—20	Ил глинистый светло-шоколадный плотный	65,9	—	—
3685	5880	21—40	Ил глинистый светло-коричневый мягкий вязкий	62,2	0,16	0,30
3793	6008	3—20	Ил глинистый светло-шоколадный очень мягкий расплывающийся, рН 7,6	69,9	—	—
3893	4042	13—42	Ил глинисто-алевритовый коричневый мягкий, рН 7,4	74,8	0,14	1,13
3995	4854	26—45 47—60	Ил глинистый светло-коричневый мягкий, рН 7,6	73,3	0,96	0,81
4011	5950	0—22	Ил глинистый красновато-коричневый мягкий, рН 7,1	62,7	0,12	0,05
4066	5560	0—64	Ил глинисто-алевритовый светло-шоколадный мягкий	60,9	0,36	0,35
4241	4930	0—42	Ил глинистый светло-коричневый мягкий	47,7	—	—
4311	5280	35—65	Ил мелкоалевритовый светло-коричневый с пятнами	74,6	—	—
4325	5120	40—50	Ил глинистый коричневый плотный, однородный	54,9	—	—
			Среднее	63,8		
			Отношение ионов **			
			Отношение ионов в океанской воде (для сравнения)			

\* Без данных станций 3631 и 3634. \*\* Здесь и в последующих таблицах при расчете

слоев красных глин Тихого океана

Таблица 9

Иловая вода, мг-экв/кг											
Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Alk	сумма анио- нов	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	сумма кати- онов	
552	0,83	60,5	1,9	614	479	10,9	—	20,3	105	615	
545	0,81	56,5	2,2	605	477	11,8	—	18,6	99	606	
548	0,81	55,7	2,0	607	471	11,3	0,10	21,4	101	605	
523	0,81	56,0	2,0	582	462	12,5	0,10	19,9	86	581	
524	0,81	55,7	1,9	582	452	—	0,10	20,9	—	—	
563	0,90	58,4	1,0	623	493	12,3	0,10	19,9	99	624	
546	0,85	55,5	1,4	604	481	11,2	1,20	19,7	90	603	
555	0,86	—	2,0	—	484	13,1	0,50	19,6	—	—	
552	0,83	55,3	2,1	610	479	12,9	0,10	18,5	101	612	
554	0,73	57,0	0,4	612	477	12,7	0,03	19,8	103	613	
552	0,83	57,7	2,7	613	474	12,4	0,03	22,3	106	615	
545	0,84	62,4	2,1	610	473	10,9	0,10	19,6	105	609	
550	0,83	54,1	0,7	606	470	11,7	0,10	19,5	103	604	
545	0,83	58,1	1,0	605	472	10,0	0,17	18,6	106	607	
546	0,78	55,3	2,3	604	470	10,8	0,17	19,1	106	606	
539	0,80	56,7	1,6	598	467	10,3	0,08	19,9	101	598	
542	0,84	55,3	1,8	600	467	10,2	0,05	19,0	106	602	
				605		11,6	0,09*	19,8	101	607	
546	0,82	56,9	1,7		473						
	Cl <sup>-</sup> /Br <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /Cl <sup>-</sup>	Alk/Cl <sup>-</sup>		Na <sup>+</sup> /Cl <sup>-</sup>	K <sup>+</sup> /Cl <sup>-</sup>		Ca <sup>2+</sup> /Cl <sup>-</sup>	Mg <sup>2+</sup> /Cl <sup>-</sup>		
	298	0,141	0,005	—	0,562	0,023	—	0,021	0,063	—	
	293	0,139	0,007	—	0,556	0,020	—	0,022	0,067	—	

отношения ионов исходные величины взяты в граммах на килограмм.

Состав иловой воды из поверхностных слоев

№ станции «Михаил Ломоно- сов»	Глуби- на, м	Слой в колон- ке, см	Осадки характеристика	Осадки			фракция <0,01 мм
				влаж- ность	C <sub>орг</sub>	CO <sub>2</sub> карб	
453	5160	5—18	Ил глинистый ко- ричневый с про- слоями и форами- ниферами	43,2	0,18	—	—
467	5600	15—40	Ил глинистый ко- ричневый с пят- нами	56,5	0,25	0,54	99,5
1062	4520	19—30	Ил глинистый ко- ричневый с микро- слоистостью Среднее Отношение ионов	—	0,27	5,6	—

красных глин Атлантического океана

Иловая вода, мг-экв/кг										
Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Alk	сумма анионов	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	сумма катионов
543	0,82	56,1	2,6	603	472	10,0	0,07	18,8	103	604
548	0,82	57,8	3,2	610	480	11,1	0,02	19,4	101	612
545	0,90	53,7	0,2	600	469	11,1	—	24,1	101	602
545	0,85	55,9	2,0	604	474	10,7	0,04	19,8	102	606
	$\frac{Cl^-}{Br^-}$	$\frac{SO_4^{2-}}{Cl^-}$	$\frac{Alk}{Cl^-}$		$\frac{Na^+}{Cl^-}$	$\frac{K^+}{Cl^-}$		$\frac{Ca^{2+}}{Cl^-}$	$\frac{Mg^{2+}}{Cl^-}$	
	284	0,139	0,006		0,564	0,022		0,020	0,064	

Таблица 11

Состав иловой воды из поверхностных слоев

№ станции «Витязь»	Глуби- на, м	Слой в колон- ке, см	Осадки характеристика	Осадки			pH	Eh, мв
				влаж- ность	C <sub>орг</sub>	CO <sub>2</sub> карб		
4550	5209	0—15	Ил глинистый, обо- гащенный радиоля- риями и марганце- выми конкрециями	74,2	0,65	0,41	7,3	494
4579	4561	0—15	Красная глина	69,9	0,27	9,02	7,9	591
4599	4888	0—11	Ил глинистый, обо- гащенный радиоля- риями, коричне- вый мягкий	76,1	0,31	0,13	7,1	463
4609	5370	40—50	Ил глинистый ко- ричневый Среднее Отношение ионов	70,6	—	—	6,1	603

красных глин и радиоляриевых осадков Индийского океана

Иловая вода, мг-экв/кг										
Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Alk	сумма анионов	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	сумма катионов
540*	—	59,0	2,7	602	468	10,8	—	19,9	105	604
541*	—	56,6	2,4	600	467	11,8	—	19,8	104	603
554*	—	59,5	2,3	616	479	13,4	<0,01	20,2	105	618
539	0,78	58,9	2,1	600	470	10,4	0,02	19,1	103	602
543	—	58,2	2,4	604	471	11,6	—	19,8	104	606
		$\frac{SO_4^{2-}}{Cl^-}$	$\frac{Alk}{Cl^-}$		$\frac{Na^+}{Cl^-}$	$\frac{K^+}{Cl^-}$		$\frac{Ca^{2+}}{Cl^-}$	$\frac{Mg^{2+}}{Cl^-}$	
		0,145	0,008		0,562	0,024		0,021	0,066	

\* Приведена сумма галогенов.

Изменение основного химического состава иловых вод красных глин

Слой в колонке, см	Осадки		Ило		
	характеристика	Сорг	СО <sub>2</sub> карб	Br <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>
		%			Cl <sup>-</sup>
<i>Тихий океан</i>					
<i>Станция 3152,</i>					
16—30	Ил глинистый светло-коричневый однородный тонкий мягкий	0,29	0,15	0,83	552 294
90—108	То же	—	—	0,81	552 300
130—150	Ил глинистый с округлыми светлыми пятнами и марганцевыми конкрециями	0,57	0,15	0,82	545 294
185—200	Ил глинистый светло-коричневый однородный	—	—	0,82	546 296
260—281	Ил глинистый, немного более темный, чем предыдущий слой	0,19	0,13	0,81	544 297
300—315	Ил глинистый светло-коричневый с темно-коричневыми неправильными прослоями и линзами, обогащенными марганцем	—	—	0,82	547 294
350—370	То же	—	—	0,83	545 292
415—435	Ил глинистый светло-коричневый однородный тонкий	—	—	0,83	548 292
<i>Станция 3154,</i>					
0—20	Ил глинистый темно-коричневый мягкий тонкий	0,56	—	0,81	545 297
20—44	Ил глинистый, светло-коричневый мягкий с прослоями темно-коричневого цвета	—	—	0,79	543 303
130—150	Ил глинистый светло-коричневый однородный мягкий	—	—	0,82	545 292
235—263	Ил глинистый светло-коричневый с прослоями темно-коричневого цвета	—	—	0,85	546 285
374—406	Ил глинистый коричневый со множеством пятен светло-коричневого и черного цветов	0,40	0,17	0,86	552 284

Тихого и Атлантического океанов по вертикали

Таблица 12

вые воды, мг-экв/кг											
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Alk	сумма анионов	Na+	K+	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	сумма катионов	Ca <sup>2+</sup>	Na+	
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>			Na+	K+		Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>		Mg <sup>2+</sup>	K+	
Cl <sup>-</sup>			Cl <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>		Cl <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>				
<i>(нис «Витязь»)</i>											
<i>глубина 5660 м</i>											
60,5	1,9	615	479	10,9	—	20,3	105	615	—	—	
0,149			0,565	0,022		0,021	0,066		0,32	26	
58,4	2,0	613	—	11,1	—	19,6	—	—	—	—	
0,144				0,022		0,020					
60,8	2,0	609	475	11,0	—	19,3	102	607	—	—	
0,151			0,566	0,022		0,020	0,064		0,31	25	
57,7	2,2	607	—	—	—	—	—	—	—	—	
0,143											
58,6	2,0	605	474	11,2	—	19,8	100	605	—	—	
0,146			0,567	0,023		0,021	0,063		0,33	25	
58,6	2,2	609	—	—	—	—	—	—	—	—	
0,145											
56,5	2,0	604	474	11,2	—	19,1	101	605	—	—	
0,141			0,564	0,023		0,020	0,064		0,31	25	
59,5	1,8	610	474	10,6	—	20,0	104	609	—	—	
0,147			0,562	0,021		0,021	0,065		0,32	26	
<i>глубина 5660 м</i>											
56,5	2,2	605	477	11,8	—	18,6	98,6	606	—	—	
0,441			0,569	0,024		0,019	0,062		0,31	24	
55,8	2,5	602	—	—	—	—	—	—	—	—	
0,140											
56,0	2,4	604	472	11,6	0,10	19,4	100	603	—	—	
0,140			0,564	0,024		0,020	0,063		0,32	24	
57,2	2,5	607	477	11,7	—	19,6	98	606	—	—	
0,142			0,568	0,024		0,020	0,061		0,33	24	
58,0	2,1	613	478	11,1	0,10	19,9	103	612	—	—	
0,143			0,565	0,022		0,020	0,065		0,32	25	

Таблица 12 (продолжение)

Слой в колонке, см	Осадки		Ило		
	характеристика	Сорг	СО <sub>2</sub> карб	Br <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>
		%			Cl <sup>-</sup> Br <sup>-</sup>
428—457	Ил глинистый коричневый со множеством пятен светло-коричневого и черного цветов	—	—	0,85	559
499—522		0,33	нет	0,84	289
	Ил глинистый серый с зеленоватым оттенком плотный				562
					295
Станция 3685,					
21—40	Ил глинистый светло-коричневый мягкий вязкий, влажность 62,2%	0,16	0,30	0,83	551
					295
125—151	Ил глинистый светло-коричневый плотный	—	—	0,83	556
					291
230—276	Ил глинистый светло-коричневый с линзами глинисто-алевритового или темно-бурого цвета	—	—	0,87	570
					291
432—480	Ил глинистый коричневый	—	—	0,88	566
					285
Станция 4011,					
0—22	Ил глинистый красновато-коричневый мягкий, рН 7,4, влажность 62,7%	0,12	0,05	0,83	550
					293
113—140	То же, влажность 59,1%	0,10	0,19	0,84	549
					288
228—252	То же, более плотный, влажность 60,5%	0,07	0,13	0,86	552
					285
315—340	То же, влажность 59,7%	0,08	0,11	0,83	549
					293
Станция 4311,					
35—65	Ил глинистый красновато-коричневый с большой примесью алеврита	—	—	0,80	539
					299
132—152	Ил глинистый	—	—	0,82	540
					291
283—303	Ил глинистый с большой примесью алеврита	—	—	0,85	562
					292

вые воды, мг-экв/кг										
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Alk	сумма анионов	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	сумма катионов	Ca <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> Cl <sup>-</sup>			Na <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup>	K <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup>		Ca <sup>2+</sup> Cl <sup>-</sup>	Mg <sup>2+</sup> Cl <sup>-</sup>		Ca <sup>2+</sup> Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup> K <sup>+</sup>
57,5	2,8	620	—	—	—	19,4	—	—	—	—
0,140						0,020				
58,0	2,9	624	492	15,7	0,10	19,6	96	623		
0,140			0,570	0,031		0,020	0,059		0,34	18
глубина 5930 м										
55,3	2,1	609	479	12,8	0,05	18,5	100	610		
0,136			0,564	0,026		0,019	0,066		0,30	22
57,3	1,0	615	—	—	0,06	—	—	—	—	—
0,139			—	—		—	—		—	—
56,5	1,4	629	495	13,6	0,05	18,8	102	629		
0,136			0,565	0,026		0,019	0,065		0,30	21
56,4	1,4	625	492	14,3	0,07	18,8	101	626		
0,135			0,568	0,028		0,019	0,064		0,31	20
глубина 5950 м										
54,1	0,7	606	470	11,7	0,10	19,5	103	604	0,31	24
0,133			0,555	0,023		0,020	0,064			
56,6	1,2	608	476	13,3	0,10	18,2	99	607	0,30	21
0,140			0,563	0,027		0,019	0,062			
55,7	1,0	610	475	12,7	0,10	19,5	101	608	0,32	22
0,137			0,562	0,025		0,020	0,063			
56,5	1,4	608	477	12,5	0,10	18,5	99	607	0,31	22
0,139			0,564	0,025		0,019	0,062			
глубина 5280 м										
56,7	1,6	598	467	10,3	0,10	19,9	101	598		
0,142			0,563	0,021		0,020	0,065		0,32	27
56,5	1,1	598	469	10,9	0,10	20,4	100	600		
0,142			0,565	0,022		0,021	0,064		0,34	25
56,0	1,8	621	480	11,3	0,10	20,0	110	621		
0,135			0,555	0,022		0,020	0,067		0,30	25

Слой в колонке, см	Осадки		Ило		
	характеристика	$C_{орг}$	$C_{г карб}$	Br <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>
		%			Cl <sup>-</sup> Br <sup>-</sup>
Станция 4325,					
40—50	Ил глинистый коричневый	0,33	0,18	0,84	542 286
190—207	То же	0,39	0,22	0,82	545 294
266—286	То же	—	—	0,83	543 290
Атлантический океан (нис Станция 467,					
15—40	Ил глинистый коричневый с желтыми и темными пятнами, влажность 56,5%, содержание фракции <0,01 мм — 99,5%	0,25	0,54	0,82	548 296
120—145	Ил глинистый коричневый с марганцевыми включениями и желтыми пятнами, влажность 52,6%, содержание фракции <0,01 мм — 98,8%	0,21	0,26	0,82	551 298
235—260	Ил глинистый коричневый с черными прослоями и примазками, плотный липкий, влажность 55,0%, содержание фракции <0,01 мм — 99,4%	0,23	0,49	0,81	545 297
Станция 1062,					
19—30	Ил глинистый коричневый с микро-слоистостью	0,27	5,6	0,90	545 267
113—124	То же, более плотный	0,21	3,5	0,82	551 300
155—167	То же	—	—	0,86	544 280

ной несколько возрастает (коэффициент  $SO_4^{2-}/Cl^-$  выше нормального). Повышенная концентрация сульфатов связана, по-видимому, с поступлением их при выщелачивании глинистого вещества, при этом предпочтительно, вероятно, разрушение сульфоалюминатов калия и натрия  $KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$  и  $NaAl_3(SO_4)_2(OH)_6$ , поскольку

выс воды, мг-экв/кг										
$SO_4^{2-}$	Alk	сумма анионов	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	сумма катионов	Ca <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>
$SO_4^{2-}/Cl^-$			$Na^+/Cl^-$	$K^+/Cl^-$		$Ca^{2+}/Cl^-$	$Mg^{2+}/Cl^-$		$Ca^{2+}/Mg^{2+}$	$Na^+/K^+$
глубина 5120 м										
55,3	1,8	600	467	10,2	0,10	19,0	106	602	0,30	27
0,138			0,559	0,021		0,020	0,067			
57,2	1,5	605	474	10,8	0,10	19,3	101	605	0,32	26
0,143			0,565	0,022		0,020	0,064			
54,6	1,9	600	473	10,9	0,10	19,5	99	603	0,32	26
0,136			0,566	0,022		0,020	0,063			
«Михаил Ломоносов» глубина 5600 м										
57,8	3,2	610	480	11,1	0,02	19,4	101	612	0,32	25
0,143			0,569	0,022		0,020	0,063			
56,1	2,7	611	483	10,3	0,01	18,8	100	612	0,31	28
0,138			0,570	0,021		0,019	0,062			
55,7	2,8	604	476	10,3	0,04	18,6	101	606	0,30	27
0,138			0,567	0,021		0,019	0,064			
глубина 4520 м										
—	0,2	—	469	11,1	—	21,1	101	602	0,34	25
—			0,568	0,022		0,022	0,064			
61,0	1,4	614	—	10,8	—	20,5	102	—	0,33	—
0,150				0,022		0,021	0,063			
56,0	0,7	602	473	10,8	—	21,5	98	603	0,36	26
0,139			0,572	0,022		0,022	0,062			

концентрация обоих этих катионов в иловых водах повышена<sup>1</sup>, в то время как концентрация кальция сохраняется почти постоян-

<sup>1</sup> Основное количество  $K^+$  и  $Na^+$  поступает в иловую воду в процессе разрушения первичных минералов, полевых шпатов и др.

Изменение основного химического состава иловых вод в глинистых

Слой в колонке, см	характеристика	Осадки				Ило	
		влажность	Сорг	СО <sub>2</sub> карб	рН	Еh, мв	Вг-

Станция 4550,

0—15	Ил глинистый, обогащенный радиоляриями; имеются марганцевые конкреции	74,2	0,65	0,41	7,3	494	—
60—75	То же	65,5	0,24	0,37	7,6	524	—
130—145	То же	65,0	0,59	0,78	7,7	556	—
300—320	То же	69,7	0,42	0,73	7,5	564	—

Станция 4579,

0—15	Красная глина	69,9	0,27	9,02	7,9	591	—
35—54	То же	66,0	—	—	7,3	606	0,83
90—105	То же	61,8	—	—	7,3	606	0,78
135—148	То же	60,7	—	—	7,2	616	0,79

Станция 4599,

0—11	Ил глинистый, обогащенный радиоляриями, коричневый мягкий	76,1	0,31	0,13	7,2	463	—
135—150	То же	70,8	—	—	7,1	573	0,88
233—272	То же, более плотный	70,8	—	—	7,5	563	—
475—514	То же	71,0	—	—	7,1	553	0,90

\* Приведена сумма галогенов.

Таблица 13  
и радиоляриевых осадках Индийского океана по вертикали (нис «Витязь»)

вые воды, мг-экв/кг

Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Alk	сумма анионов	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	сумма катионов	Ca <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>
Cl <sup>-</sup> Br <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> Cl <sup>-</sup>			Na <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup>	K <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup>		Ca <sup>2+</sup> Cl <sup>-</sup>	Mg <sup>2+</sup> Cl <sup>-</sup>		Mg <sup>2+</sup> Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup> K <sup>+</sup>

глубина 5209 м

540 *	59,0	2,7	602	468	10,8	0,02	19,9	105	604	—	—
—	0,148	—	—	0,562	0,022	—	0,021	0,067	—	0,31	25
549 *	57,8	2,4	609	—	10,6	0,02	19,9	106	—	—	—
—	0,143	—	—	—	0,021	—	0,021	0,066	—	0,31	—
551 *	56,9	2,2	610	—	10,5	0,01	19,5	105	—	—	—
—	0,140	—	—	—	0,021	—	0,020	0,066	—	0,31	—
551 *	57,2	2,0	610	473	9,6	0,02	20,5	104	608	—	—
—	0,142	—	—	0,558	0,019	—	0,021	0,065	—	0,32	29

глубина 4561 м

541	56,6	2,4	600	467	11,8	0,03	19,8	104	603	—	—
—	0,141	—	—	0,562	0,024	—	0,021	0,066	—	0,31	23
539	55,7	2,4	599	—	—	0,03	20,1	103	—	—	—
290	0,140	—	—	—	—	—	0,021	0,065	—	0,32	—
542	55,3	2,6	601	—	11,0	0,03	20,5	102	—	—	—
309	0,138	—	—	—	0,022	—	0,021	0,064	—	0,33	—
542	54,9	2,4	601	471	11,4	0,03	20,5	101	604	—	—
303	0,137	—	—	0,563	0,023	—	0,021	0,064	—	0,33	24

глубина 4888 м

554 *	59,5	2,3	616	479	13,4	<0,01	20,2	105	618	—	—
—	0,146	—	—	0,561	0,027	—	0,021	0,065	—	0,32	21
565	56,1	2,1	624	—	—	0,02	20,4	104	—	—	—
286	0,134	—	—	—	—	—	0,020	0,063	—	0,32	—
564 *	59,6	1,6	625	488	12,2	0,01	20,0	106	626	—	—
—	0,144	—	—	0,561	0,024	—	0,020	0,065	—	0,31	24
561	57,0	0,9	620	—	—	0,02	20,4	104	—	—	—
275	0,138	—	—	—	—	—	0,021	0,064	—	0,32	—

Слой в колонке, см	Осадки						Ило	
	характеристика	влажность	Сорг	СО <sub>2</sub> карб	рН	Еh, мВ		Вг <sup>-</sup>
Станция 4609,								
40—50	Ил радиоляриевый коричневый	70,6	—	—	6,1	603	0,78	
185—195	Ил глинистый темно-серый без радиолярий	54,2	—	—	6,5	633	0,75	
600—610	То же	49,6	—	—	7,3	143	0,78	
800—815	То же	51,8	—	—	7,0	23	0,80	
Станция 4905,								
68—88	Ил глинистый радиоляриевый светло-коричневый	78,7	0,30	0,09	7,3	435	—	
130—150	То же	78,6	—	—	7,2	429	0,84	
285—310	То же	78,6	—	—	7,3	454	0,84	
505—531	Ил глинистый светло-коричневый с сероватым оттенком	77,2	—	—	—	—	0,75	
825—851	Ил глинистый радиоляриевый светло-коричневый с черными пятнами	80,0	—	—	7,2	504	0,82	
1035—1060	Ил глинистый радиоляриевый светло-коричневый с сероватыми пятнами	76,0	—	—	7,2	508	0,77	

ной, что можно отнести за счет большей устойчивости его сульфатоалюмината.

В ряде случаев в иловых водах красных глин наблюдается небольшое понижение содержания сульфатов, при этом восстановление их исключается, например, в колонках 4011, 4311 и 4325 в Тихом океане, а также в иловых водах колонок 4579 и 4599 в Индийском океане. Здесь часть сульфатов, возможно, извлекается из иловой воды глинистым веществом.

Рассматриваемые иловые воды характеризуются низким щелочным резервом, величины которого немного колеблются с глубиной.

Иловые воды, мг-экв/кг											
Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Alk	сумма анионов	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	сумма катионов	Ca <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>
				Cl <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>		Cl <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>		Mg <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>
глубина 5370 м											
539	57,9	2,1	600	470	10,4	0,02	19,1	103	602	—	—
307	0,145	—	—	0,565	0,021	—	0,020	0,065	—	0,30	26
532	55,3	1,8	590	—	—	0,05	18,8	101	—	0,31	—
315	0,141	—	—	—	—	—	0,020	0,065	—	—	—
538	54,9	3,8	598	472	13,6	0,03	18,4	96	600	—	—
306	0,138	—	—	0,569	0,028	—	0,019	0,061	—	0,32	20
555	58,2	2,9	617	485	14,2	0,03	19,1	98	616	—	—
306	0,142	—	—	0,567	0,028	—	0,020	0,061	—	0,32	20
глубина 5186 м											
533*	59,0	2,8	595	—	—	<0,01	21,5	107	—	—	—
	0,151	—	—	—	—	—	0,023	0,068	—	0,33	—
537	58,5	2,6	599	463	11,3	<0,01	21,3	106	602	—	—
285	0,148	—	—	0,560	0,023	—	0,022	0,068	—	0,33	24
528	59,2	2,5	591	462	11,0	Нет	21,4	100	594	—	—
279	0,152	—	—	0,569	0,023	—	0,023	0,065	—	0,35	25
525	59,4	2,5	588	460	9,5	<0,01	19,6	102	591	—	—
309	0,153	—	—	0,569	0,020	—	0,021	0,067	—	0,32	28
531	59,4	2,7	594	461	13,0	Нет	21,8	102	598	—	—
286	0,152	—	—	0,564	0,027	—	0,023	0,066	—	0,35	21
533	59,4	2,6	596	463	13,2	Нет	21,5	101	599	—	—
306	0,151	—	—	0,565	0,027	—	0,023	0,065	—	0,35	21

Причины низкого щелочного резерва в красных глинах рассматриваются ниже. В содержании брома также можно отметить небольшие колебания по вертикали.

В распределении катионов в иловых водах по вертикали намечается тенденция к повышению концентрации натрия и калия и понижению содержания магния сверху вниз. Эти небольшие изменения вызваны процессами подводного выветривания и перекристаллизации одних минералов и образования в процессе диagenеза других, в первую очередь, вероятно, глинистых. В результате отношения Na<sup>+</sup>/Cl<sup>-</sup> и K<sup>+</sup>/Cl<sup>-</sup> в иловых водах повышаются по сравнению

нию с океанской водой соответственно до 0,570 и 0,031, а отношение  $Mg^{2+}/Cl^-$  понижается до 0,059. Содержание кальция сохраняется почти постоянным.

В иловых водах красных глин, как правило, отсутствует накопление аммония — продукта распада органического вещества, так как его в осадках очень мало. При разложении же этих ничтожных количеств освобождающийся аммоний в условиях сильно окисленной обстановки частично окисляется до  $NO_2^-$  и  $NO_3^-$ . Эти ионы были обнаружены в иловых водах [23, 187].

Общая концентрация элементов в иловых водах по вертикали колеблется в пределах 1210—1248 мг-экв/кг, т. е. в пределах 3%. Полученные данные показывают, что в иловой воде красных глин происходят некоторые изменения концентраций отдельных элементов, сдвигающие ее относительный состав, но в целом эти сдвиги абсолютной и относительной концентрации настолько невелики, что тип воды сохраняется морским, т. е.  $Cl - Na - SO_4 - Mg$  (см. табл. 27 и рис. 9).

Таким образом, основной химический состав иловых вод, так же как и химический состав осадка и его поглощающий комплекс, при небольших колебаниях сохраняется длительное, в геологическом масштабе, время почти постоянным.

## § 2. Иловые воды известковых илов (на примере Тихого и Атлантического океанов и Средиземного моря)

### 1. Некоторые данные о характере осадков

Другим после красных глин, наиболее распространенным в океане, типом осадков являются известковые илы. Карта распространения известковых илов в исследованном районе Тихого океана и описание этих илов даны В. П. Петелиным [182]. Известковые осадки распространены в Тихом океане южнее  $5-15^\circ$  с. ш., главным образом на глубинах от 2700 до 4400 м.

Полученные в Тихом океане колонки сложены большей частью глобигериновыми илами, состоящими из раковин глобигерин различной степени сохранности, разбавленными в небольшом количестве глинистым материалом. Толщу известковых осадков разной мощности в различных участках моря иногда подстилают глинистые осадки или известковые, в значительной степени разбавленные глинистым материалом. Например, в колонке 3903 верхний слой 0—8 см содержал 30,2%  $CO_{2\text{карб}}$ , а слой 90—110 см только 0,94%.

Иногда в колонках наблюдались чередования известковых и глинистых прослоев, в частности, в Атлантическом океане в колонке 485, взятой на переходных глубинах (4800 м), содержание  $CO_{2\text{карб}}$  колебалось в отдельных слоях от 9,3 до 31,9%.

В связи с такой неоднородностью осадков, слагающих колонки, отнесение их к тому или другому типу, как уже отмечалось, в известной степени условно. В исследованных известковых илах цвета менялись в широких пределах — от песочных, бежевых тонов, до светло-серых. Влажность верхних слоев этих илов до глубины 0,5 м от поверхности дна чаще всего была ниже влажности соответствующих слоев красных глин, средняя влажность (из семи проб) равна 52,2% (табл. 14). Средняя влажность глобигериновых илов Тихого океана, приведенная О. К. Бордовским [165] по материалам 26-го рейса нис «Витязь», была 48%.

В исследованных глобигериновых илах содержание органического углерода колебалось от 0,1 до 0,6%. Окислительно-восстановительный потенциал имел положительные значения, близкие к 400 мв. Значения рН в большинстве случаев были близки к 7. Но наблюдались случаи, когда активная реакция среды была ниже 7, а именно — в поверхностных слоях некоторых осадков Тихого океана значение рН было 6,6 (колонка 3918) и 6,7 (колонка 3840) [165].

Активная реакция ниже 7 в известковых осадках Тихого океана наблюдалась и в более глубоких слоях колонок (см. табл. 16).

## 2. Основной химический состав иловых вод

Основной химический состав иловых вод известковых осадков Тихого и Атлантического океанов был описан нами в ряде работ [33, 35, 36, 40, 42, 43]. Часть этих материалов с дополнением данных по Средиземному морю приведена в табл. 14—16.

### а) Иловые воды поверхностных осадков

Иловые воды верхних слоев (до глубины 0,5 м) известковых осадков по содержанию основных элементов мало отличаются от морской воды и от иловых вод глинистых окисленных илов — красных глин.

Наиболее характерным для этих иловых вод, так же как и для вод из красных глин, является часто встречающийся в них низкий щелочной резерв. Как следует из табл. 14, в верхнем слое осадков Тихого океана он колеблется от 1,5 до 3,1 мг-экв/кг. По данным Бордовского [165], щелочной резерв верхнего слоя глобигериновых илов Тихого океана (по материалам 26-го рейса нис «Витязь») колебался от 2,09 до 3,33 мг-экв/кг. В иловых водах известковых осадков Атлантического океана щелочной резерв колебался от 1,1 до 2,2 мг-экв/кг (см. табл. 15). Причины понижения величин щелочного резерва обсуждаются ниже.

Для остальных элементов солевого состава иловых вод поверхностного слоя осадков можно отметить только небольшое повышение в них концентрации натрия и слабое понижение концентрации магния. Концентрация всех остальных элементов и отношение

Состав иловой воды из поверхностных слоев известковых

№ станции пис «Витязь»	Глубина, м	Слой в колонке, см	Осадки				рН
			характеристика	влаж-ность	C <sub>орг</sub>	CO <sub>2</sub> карб	
3646	3670	5—15	Ил глобигериновый мягкий липкий вязкий песочного цвета	47,7	0,20	35,6	—
3729	3590	32—70	Ил глобигериновый светло-коричневый вязкий плотный	50,0	0,22	21,8	—
3836	3546	2—10	Ил глобигериновый серовато-желтый с примесью песка	44,0	—	—	7,4
3867	4784	25—35	Глобигериновый песок	50,1	—	—	8,0
3875	3240	0—12	Ил глобигериновый коричневатый мягкий расплывающийся	67,6	—	—	7,4
3918	3164	3—24	Ил глобигериновый светло-коричневый мягкий	50,8	0,24	27,71	6,6
3953	3896	0—26	Ил глобигериновый светло-коричневый мягкий с пятнами	55,6	0,41	20,84	7,3
			Среднее	52,2			
			Отношение ионов				

Состав иловой воды из поверхностных слоев

№ станции пис «Михайл Ломоносов»	Глубина, м	Слой в колонке, см	Осадки				
			характеристика	влаж-ность	C <sub>орг</sub>	CO <sub>2</sub> карб	
							%
480	4400	10—35	Ил известковый коричневый с фораминиферами	43,3	0,14	24,4	
1024	2800	10—20	Ил известковый коричневый песчанистый	—	0,59	39,0	
1031	4172	14—27	Ил известковый коричневый с фораминиферами песчанистый	—	0,30	37,0	
			Среднее				
			Отношение ионов				

(глобигериновых) осадков Тихого океана

Иловая вода, мг-экв/кг										
Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Alk	сумма анионов	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	сумма катионов
568	0,87	56,3	3,1	628	488	12,0	0,20	20,8	108	629
564	0,86	57,2	2,1	624	485	13,1	0,30	22,0	104	624
559	0,83	62,7	1,9	624	476	10,1	—	22,3	115	623
528	0,82	48,1	2,0	579	461	11,7	—	18,9	87	579
566	0,82	62,6	1,7	631	485	10,9	0,02	22,4	112	630
547	0,82	57,0	1,5	606	474	10,1	0,13	22,9	100	607
544	0,83	56,5	2,5	604	485	11,1	0,09	18,5	91	606
554	0,84	57,2	2,1	614	479	11,3	0,15	21,2	102	614
	Cl <sup>-</sup> Br <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> Cl <sup>-</sup>	Alk Cl <sup>-</sup>	—	Na <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup>	K <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup>	—	Ca <sup>2+</sup> Cl <sup>-</sup>	Mg <sup>2+</sup> Cl <sup>-</sup>	—
	293	0,140	0,006	—	0,561	0,023	—	0,022	0,063	—

Таблица 15

известковых осадков Атлантического океана

Иловая вода, мг-экв/кг										
Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Alk	сумма анионов	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	сумма катионов
542	0,80	55,2	2,2	600	472	10,8	0,22	19,6	100	603
542	0,82	55,5	1,2	600	467	10,5	—	19,1	105	602
543	0,80	57,0	1,1	602	472	10,4	—	20,1	102	604
542	0,81	55,9	1,5	600	470	10,6	—	19,6	102	602
	Cl <sup>-</sup> Br <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> Cl <sup>-</sup>	Alk Cl <sup>-</sup>	—	Na <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup>	K <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup>	—	Ca <sup>2+</sup> Cl <sup>-</sup>	Mg <sup>2+</sup> Cl <sup>-</sup>	—
	297	0,140	0,005	—	0,562	0,022	—	0,020	0,064	—

## Изменение основного химического состава иловых вод в извест

Слой в колонке, см	Осадки						Ило	
	характеристика	влаж-ность	фракция $\sqrt{0,01}$ мм	C <sub>орг</sub>	CO <sub>2</sub> карб	Br <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup> Br <sup>-</sup>
Тихий океан								
Станция 3918,								
3—24	Ил глобигериновый, светло-коричневый мягкий; pH 6,6	50,8	74,3	0,24	27,7	0,82	547 296	
77—98	Ил глобигериновый с примесью глинисто-алевроитового более светлый; pH 6,8	57,7	—	—	—	0,80	551 295	
164—180	То же; pH 6,8	52,1	—	0,42	22,7	0,80	547 292	
215—233	То же; pH 7,0	66,2	—	0,35	24,2	0,83	547 291	
Станция 3948,								
10—40	Ил глобигериновый бежевый с примесью глинисто-алевроитового; pH 7,1	54,3	83,7	—	—	—	548 —	
180—210	Ил известковый коричневый с примесью глинистого; pH 7,0	56,0	—	0,07	16,8	—	548 —	
260—291	Ил глобигериновый бежевый; pH 6,9	47,4	75,4	0,29	32,3	0,83	546 293	
Станция 3949,								
0—15	Ил известковый коричневый с примесью глинистого; pH 6,9	59,4	84,9	0,25	17,6	0,83	546 293	
117—147	То же, pH 6,8	—	79,6	0,14	13,0	0,84	557 294	
218—247	Ил глинистый темно-коричневый с примесью известкового; pH 6,8	60,4	—	—	—	0,83	553 296	
273—298	Ил глобигериновый темно-коричневый с примесью глинистого; pH 6,8	54,8	83,5	0,06	15,3	0,85	553 290	
Станция 3953,								
0—26	Ил глобигериновый светло-коричневый мягкий с пятнами; pH 7,3	55,6	77,0	0,41	20,8	0,83	544	
122—152	Ил известковый голубоватого цвета с примесью глинистого; pH 7,3	58,2	81,1	0,51	18,5	0,83	544	
210—230	То же, pH 7,1	60,3	79,9	0,53	14,0	0,82	551	

## ковых осадках Тихого и Атлантического океанов по вертикали

выс воды, мг-экв/кг											
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Alk	сумма анионов	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	сумма катионов	Ca <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> Cl <sup>-</sup>			Na <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup>	K <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup>		Ca <sup>2+</sup> Cl <sup>-</sup>	Mg <sup>2+</sup> Cl <sup>-</sup>		Ca <sup>2+</sup> Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup> K <sup>+</sup>	
(нис «Витязь»)											
глубина 3164 м											
57,0 0,141	1,5	606	474 0,562	10,1 0,020	0,13	22,9 0,024	100 0,063	607	0,38	28	
57,4 0,141	1,4	611	—	—	—	—	—	—	—	—	
57,8 0,143	0,9	607	477 0,566	12,3 0,025	0,15	16,9 0,017	100 0,063	606	0,28	23	
61,5 0,152	1,3	611	479 0,568	15,1 0,030	0,16	16,3 0,017	100 0,063	610	0,27	19	
глубина 4105 м											
57,0 0,140	1,5	608	474 0,565	11,2 0,022	0,02	18,7 0,019	105 0,066	609	0,29	25	
55,3 0,137	1,4	606	—	11,4 0,023	0,12	—	—	—	—	—	
53,5 0,133	1,6	602	474 0,564	12,0 0,024	0,10	21,4 0,022	93 0,058	601	0,38	23	
глубина 4272 м											
58,6 0,146	2,3	608	488 0,581	10,0 0,020	0,17	18,4 0,019	90 0,056	607	0,34	29	
64,8 0,158	1,4	624	—	11,1 0,022	0,02	19,0 0,019	—	—	—	—	
57,3 0,140	1,7	613	—	10,4 0,021	0,13	19,5 0,020	—	—	—	—	
61,5 0,150	2,0	617	479 0,563	10,5 0,021	0,13	19,4 0,020	107 0,066	616	0,30	27	
глубина 3896 м											
56,5 0,141	2,5	604	485 0,578	11,1 0,022	0,09	18,5 0,019	91 0,057	606	0,34	26	
57,4 0,143	1,8	604	—	12,7 0,026	0,11	—	—	—	—	—	
55,7 0,137	1,8	609	476 0,560	12,7 0,025	0,08	18,3 0,019	100 0,062	607	0,30	22	

Таблица 16 (окончание)

Слой в колонке см	Осадки					Ило	
	характеристика	влаж-ность	фракция < 0,01 мм	Сорг	CO <sub>2</sub> карб	Вг-	Cl- Cl- Вг-
Атлантический океан							
Станция 480,							
10—35	Ил известковый коричневый с большим количеством фораминифер, слоистый	43,4	—	0,14	24,4	0,80	542 303
70—91	Ил известковый с фораминиферами, коричневый со слоистостью и пятнами	44,3	—	0,12	22,2	0,78	540 306
108—123	Ил известковый с меньшим количеством фораминифер, коричневый	43,4	—	0,08	17,5	0,79	541 306
Станция 1031,							
14—27	Ил известковый песчанистый с фораминиферами, коричневый	—	—	0,30	37,0	0,80	543 317
109—123	То же	—	—	—	—	0,83	539 287
191—204	То же	—	—	0,27	35,5	0,85	541 282
Средиземное море							
Станция 1068(2),							
22—30	Ил известково-глинистый	—	—	0,23	11,7	0,90	585 289
160—172	То же	—	—	0,32	12,1	0,91	584 284
Станция 1068(3),							
13—30	Ил известковый коричневый	46,8	91,7	0,34	17,3	0,93	590 283
91—102	Ил глинистый серый	—	—	—	—	0,92	592 286
178—187	Ил известковый зеленовато-серый с примесью глинистого	—	—	0,38	15,1	0,86	577 297

их к хлору, как это следует из данных табл. 14 и 15, сохраняются такими же, как и в морской воде. Средняя концентрация иловой воды в поверхностном слое известковых осадков Тихого океана, равная (в мг-экв/кг) 1228, немного выше этой величины в Атлантическом океане (1204) и средней концентрации морской воды (1210). Разница этих средних величин составляет ~ 2%, что находится в пределах точности анализа.

выс воды, мг-экв/кг										
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Alk	сумма анионов	Na+	K+	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	сумма катионов	Ca <sup>2+</sup>	Na+
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>			Na+	K+		Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>		Mg <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>
Cl-			Cl-	Cl-		Cl-	Cl-		Mg <sup>2+</sup>	K+

(нис «Михаил Ломоносов»)

глубина 4400 м

55,2 0,138	2,2	600	472 0,565	10,8 0,022	0,22	19,6 0,020	100 0,064	603	0,32	26
54,8 0,137	2,6	598	468 0,564	11,4 0,023	0,13	18,4 0,019	101 0,064	599	0,30	24
54,7 0,137	1,5	598	468 0,562	10,1 0,021	0,13	18,8 0,020	102 0,064	599	0,30	27

глубина 4172 м

57,0 0,142	1,1	602	472 0,564	10,4 0,021	—	20,1 0,021	102 0,065	604	0,32	27
54,6 0,137	1,6	596	—	8,9 0,018	—	20,3 0,021	101 0,065	—	0,33	—
56,1 0,140	0,8	599	470 0,572	9,9 0,020	—	19,6 0,021	102 0,066	601	0,32	28

(нис «Михаил Ломоносов»)

глубина 3520 м

60,0 0,139	2,5	649	500 0,555	10,8 0,020	0,32	20,7 0,020	119 0,070	651	0,29	27
58,6 0,136	3,4	647	500 0,556	12,1 0,023	0,39	20,8 0,020	116 0,068	649	0,30	24

глубина 2900 м

62,2 0,143	0,4	654	504 0,553	10,3 0,019	0,58	25,5 0,024	117 0,068	657	0,36	29
63,0 0,144	0,8	657	507 0,556	11,5 0,021	0,70	21,4 0,020	118 0,068	659	0,30	26
61,8 0,145	1,7	642	496 0,557	12,3 0,023	0,35	20,4 0,020	116 0,069	645	0,29	24

## б) Изменение иловых вод по вертикали

В изменениях содержания всех элементов солевого состава иловых вод в колонках известковых осадков, как и красных глин, на протяжении исследованных нескольких метров, нет четкой закономерности. От слоя к слою содержание отдельных элементов то немного увеличивается, то уменьшается.

Характерной особенностью иловых вод известковых осадков и красных глин, как было показано выше и следует из приводимого материала, является понижение в них щелочного резерва. Типично для этих вод и отсутствие процесса восстановления сульфатов, приводящего к понижению в иловой воде их концентрации. Наоборот, часто отмечается повышение концентрации сульфатов в глубинных слоях осадков. Увеличение по вертикали концентрации натрия и калия, небольшое понижение содержания магния; а в некоторых случаях и кальция, очень малое содержание аммония и слабые колебания концентрации брома — черты, характерные для иловых вод океанических известковых осадков, бедных органическим веществом.

Как следует из данных табл. 16, в ряде проб иловых вод из глубинных слоев осадков обнаружена повышенная концентрация сульфатов. В колонке 3918 (слой 215—233 см) коэффициент  $SO_4^{2-}/Cl^-$  равен 0,152; в колонке 3949 в поверхностном слое и глубинных слоях он имеет значения 0,146 и 0,158. Повышение содержания сульфатов в иловых водах известковых осадков происходит в результате выщелачивания их из карбонатного материала и является в ряде случаев причиной понижения щелочного резерва<sup>1</sup>.

В Средиземном море были исследованы две колонки осадков, взятые в районе между Италией и о. Корсика, на глубинах 3520 м [станция 1068(2)] и 2900 м [станция 1068(3)]. Осадки колонки 1068(2) представлены глинисто-известковым илом, содержащим 11,7—12,1%  $CO_2$  карб., осадки колонки 1068(3) — илом с большим содержанием карбонатного материала — 17,3%  $CO_2$  карб. Содержание органического вещества в обеих колонках низкое — от 0,23 до 0,38%  $C_{орг.}$ .

Состав иловых вод почти не отличается от состава морской воды, кроме низких величин щелочного резерва (см. табл. 16). Содержание сульфатов в них или нормальное или немного повышено. Для состава катионов (по сравнению с составом их в иловых водах известковых осадков океана) характерно сохранение постоянства и даже слабо выраженная тенденция к повышению концентрации магния. Возможно, это связано с выщелачиванием магния из обогащенных, согласно данным Эл-Векил и Райли [158], магнием глобигериновых илов Средиземного моря. В содержании других катионов ( $Na^+$ ,  $K^+$  и  $Ca^{2+}$ ) наблюдается постоянство их концентраций по вертикали. Несмотря на низкое содержание в осадках органического вещества в иловых водах наблюдается повышенная концентрация аммония. Общая концентрация элементов в иловых водах, как и в водах Средиземного моря, выше нормальной и составляет 1300 мг-экв/кг.

Таким образом, основной химический состав иловых вод известковых пелагических осадков, так же как и вод красных глин, несмотря на некоторые изменения концентраций отдельных элементов, сохраняется морским. Воды известковых осадков характеризу-

<sup>1</sup> Механизм этого явления см. на стр. 138.

ются почти такими же коэффициентами, как и воды красных глин. Характеристика иловых вод известковых осадков океана приведена в табл. 27 и на рис. 9.

### § 3. Иловые воды глинистых восстановленных илов (на примере северо-западной части Тихого океана и открытой части Охотского моря)

#### 1. Некоторые данные о характере осадков

Глинистые илы серого цвета широко распространены в северо-западной части Тихого океана в районах, прилегающих к Алеутским, Курильским и Японским островам, и в открытых частях Охотского и Берингова морей, свободно сообщающихся с океаном. По мере продвижения из морей в открытый океан характер верхнего слоя илов меняется. Тонкий, в несколько миллиметров бурый слой окисленного ила постепенно растет и по мере продвижения в океан в конце концов достигает нескольких метров. В самых верхних слоях колонок (табл. 17) наблюдались окисленные осадки мощностью примерно от 6 до 18 см. В осадках открытой части Охотского моря (табл. 18) окисленный слой был очень тонким.

В глинистых илах северо-западной части Тихого океана, по сравнению с теми же илами Охотского моря, повышается содержание пелитовой фракции и в большинстве случаев понижается концентрация органического углерода (0,2—0,8%) и аморфного кремнезема (4—9%). Для осадков этой части океана характерно отсутствие или очень малые количества карбонатов. В глинистых осадках наблюдаются включения тонкого алеврита, прослон вулканического пепла разной мощности и разнообразных оттенков, имеющего творожистое строение, иногда присутствие гидротроилита в виде пятен и прослоев. Подробное описание глинистых илов этой части Тихого океана приводится в работах П. Л. Безрукова [178, 188], П. Л. Безрукова и Г. Б. Удинцева [189], П. Л. Безрукова и А. П. Лищицына [179], П. Л. Безрукова и Е. А. Романкевича [190].

Минералогические исследования, проведенные В. П. Петелиным, показали, что в осадках содержится много различных вулканических стекол, полевых шпатов, особенно плагиоклазов, причем количество плагиоклазов увеличивается с глубиной по колонкам. Отмечается обогащение осадков вулканогенными продуктами, среди которых много авгита, обыкновенной и базальтической роговых обманок, хлоритов; в меньшем количестве содержатся биотиты, апатиты и единичные зерна гиперстена. В небольших количествах (единичные зерна) в осадках были обнаружены марказит, мусковит, калиевые полевые шпаты, кальцит и кварц.

Химический состав глинистого серого ила к юго-востоку от Камчатки с глубины 4200 м был исследован Т. И. Горшковой [191]. Серые илы отличались от окисленных илов, исследованных Эл-

Состав иловой воды из поверхностных слоев глинистых водста

№ станции «Витязь»	Глубина, м	Слой в колонке, см	Осадки характеристика	Осадки			
				влаж- ность	Сорг	CO <sub>2</sub> карб	фракция <0,01 мм
				%			
2136	8087	30—55	Ил глинистый серый весьма пластичный	48,0	0,80	Нет	68,9
2164	5570	20—51	Ил глинистый серый с буроватым оттенком	58,0	0,50	»	64,2
2203	4800	15—47	Ил глинистый серый с небольшой примесью алеврита	61,0	0,20	»	80,0
3163	5430	50—65	Ил глинистый серый с примесью алеврита и песка	56,5	0,48	0,1	64,1
Среднее							
Отношение ионов							

Векил и Райли [158], повышенным содержанием органического углерода, окиси кальция и меньшим количеством окиси железа.

Емкость обмена осадков северо-западной части океана, по данным Е. Д. Зайцевой [171], колебалась от 12,8 до 29,6 мг-экв на 100 г сухого осадка, содержание коллоидной фракции составляло 20—43%.

Наиболее распространенными глинистыми минералами коллоидной фракции осадков в районе Курильских островов, согласно данным З. Н. Горбуновой [172], являются гидрослюды и хлориты. В осадках вдоль берегов Камчатки преобладали монтмориллониты и хлориты.

Скорость осадкообразования, по данным диатомового и фораминиферового анализов материала из колонки 3163 составляла 18—20 мм/1000 лет [192, 193].

## 2. Основной химический состав иловых вод и изменение его по вертикали

Результаты исследований химического состава иловых вод из верхнего полуметрового слоя глинистых восстановленных илов северо-западной части океана (см. табл. 17) и аналогичных по типу илов открытой части Охотского моря (см. табл. 18) показали, что воды остаются по типу морскими и в них только намечается слабая метаморфизация. Немного повышается щелочной резерв

новленных осадков Северо-западной части Тихого океана

Иловая вода, мг-экв/кг										
Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Alk	сумма анионов	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	сумма катионов
547	0,83	60,2	7,3	615	474	10,8	—	22,8	109	617
547	0,87	57,6	3,2	609	478	13,0	—	19,9	99	610
545	0,87	57,0	4,3	607	472	12,8	—	20,2	105	610
546	0,80	56,7	2,9	606	471	12,4	0,10	19,3	102	605
546	0,84	57,9	4,4	609	474	12,2		20,6	104	610
	$\frac{Cl^-}{Br^-}$	$\frac{SO_4^{2-}}{Cl^-}$	$\frac{Alk}{Cl^-}$		$\frac{Na^+}{Cl^-}$	$\frac{K^+}{Cl^-}$		$\frac{Ca^{2+}}{Cl^-}$	$\frac{Mg^{2+}}{Cl^-}$	
	289	0,143	0,014		0,562	0,025		0,021	0,065	

(до 3—4,4 мг-экв/кг), а также концентрация калия и натрия (что выражается увеличением коэффициентов Na<sup>+</sup>/Cl<sup>-</sup> и K<sup>+</sup>/Cl<sup>-</sup>), очень слабо понижается концентрация магния. Несколько повышенное содержание сульфатов в иловых водах (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/Cl<sup>-</sup> равно 0,142—0,143), связано, по-видимому, с выщелачиванием сульфатов из глинистого и вулканического материала.

Изменение состава иловой воды в глинистых восстановленных илах океана было исследовано нами в 15 колонках [33, 36]. В табл. 19 в качестве примера приведены результаты анализа иловых вод из двух наиболее представительных для этого типа осадков колонок 2203 и 3163. Солевой состав иловой воды с глубиной по колонкам, т. е. с течением времени, изменяется очень медленно. Наблюдается слабое развитие процесса восстановления сульфатов, в результате которого повышенное в водах верхних слоев осадка количество сульфатов с глубиной начинает понижаться и соответственно понижается отношение SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/Cl<sup>-</sup>. Более активно понижение SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/Cl<sup>-</sup> происходит в колонке 2203, где на глубине ниже 3 м это отношение достигает 0,121, в то время как в колонке 3163 на глубине 12 м оно равно 0,130. Соответственно понижению концентрации SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> возрастает щелочной резерв до 9,1 мг-экв/кг в первой колонке, и до 5,4 мг-экв/кг — во второй.

С глубиной в иловых водах продолжается медленное накопление щелочных металлов Na<sup>+</sup> и K<sup>+</sup> и их относительные концентрации

Состав иловой воды из поверхностных слоев глинистых и алевроитовых,

№ станции «Витязь»	Глубина, м	Слой в колонке, см	Осадки характеристика	Осадки					pH
				влаж- ность	Сорг	CO <sub>2</sub> карб	фракция <0,01 мм		
1720	996	30—50	Ил алевроитовый серый	50,0	0,70	—	39,6	7,8	
1724	1335	15—50	Ил алевроитовый зеленовато-серый со слабой слоистостью	52,5	0,45	—	28,4	7,5	
1726	815	5—22	Ил глинистый серовато-зеленый с примесью алевроита	54,5	1,11	1,13	52,3	—	
			Среднее						
			Отношение ионов						

в глубинных слоях осадков возрастают ( $\text{Na}^+/\text{Cl}^-$  равно 0,570—0,574, а  $\text{K}^+/\text{Cl}^-$  — 0,027—0,028). Концентрация кальция в иловой воде колонки 3163 остается практически постоянной по всей длине, а в колонке 2203 слабо намечается тенденция к понижению. Концентрация магния понижается с глубиной, особенно в иловых водах колонки 2203, взятой в районе повышенного содержания в осадках монтмориллонита [172]. Понижение концентрации магния в водах нижних слоев этой колонки приводит к понижению отношения  $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$  до 0,057, против нормального 0,067. Концентрация брома в иловых водах по вертикали увеличивается более отчетливо в колонке 2203, где отношение  $\text{Cl}^-/\text{Br}^-$  понижается до 279, против нормального 293.

Общая концентрация иловой воды колеблется в пределах 1210—1230 мг-экв/кг.

Таким образом, в иловых водах глинистых серых илов намечаются закономерные изменения с глубиной в колонке, которые приводят к преобразованию этих вод в хлоридно-щелочные. Однако из-за малого содержания органического вещества в осадках процесс метаморфизации протекает крайне медленно и, несмотря на некоторые наметившиеся сдвиги в составе основных, определяющих тип воды элементов, не приводит в течение десятков и сотен тысяч лет к коренному изменению типа воды. Характеристика иловой воды глинистых восстановленных илов океана приведена в табл. 27 и на рис. 9.

Медленный темп процессов диагенеза в осадках северо-западной части Тихого океана сказывается не только на медленной метамор-

восстановленных осадков открытой части Охотского моря

Иловая вода, мг-экв/кг										
Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Alk	сумма анионов	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	сумма катионов
540	0,80	57,3	3,2	601	474	13,5	0,10	21,1	97	605
588	0,81	56,7	3,0	599	464	10,9	0,20	20,5	103	599
535	0,79	55,7	2,7	594	463	12,9	—	19,8	99	595
538	0,80	56,6	3,0	598	467	12,4	0,15	20,5	100	600
	$\frac{\text{Cl}^-}{\text{Br}^-}$	$\frac{\text{SO}_4^{2-}}{\text{Cl}^-}$	$\frac{\text{Alk}}{\text{Cl}^-}$		$\frac{\text{Na}^+}{\text{Cl}^-}$	$\frac{\text{K}^+}{\text{Cl}^-}$		$\frac{\text{Ca}^{2+}}{\text{Cl}^-}$	$\frac{\text{Mg}^{2+}}{\text{Cl}^-}$	
	299	0,142	0,009		0,563	0,025		0,021	0,064	

физации иловых вод, но также и на низких темпах диагенетического минералообразования, в частности на интенсивности процессов восстановления и преобразования сернистого железа. Процессы эти, как отмечают Э. А. Остроумов и В. М. Шилов [194], хорошо выражены в осадках Курило-Камчатского желоба.

#### § 4. Иловые воды диатомовых и глинисто-диатомовых илов (районы больших глубин океана, желобов, впадин и котловин)

В окраинные районы понижения дна водоемов (желоба, впадины и котловины), где распространены диатомовые и глинисто-диатомовые илы, обычноносится несколько больше органического вещества. Так, например, осадки Курило-Камчатского окраинного желоба содержат ~ 1% органического углерода, и иловые воды в них активно метаморфизуются в направлении преобразования в хлоридно-щелочные. В меньшей степени это относится и к осадкам и к иловым водам Европейской котловины в Атлантическом океане. Особенно обогащены органическим веществом диатомовые осадки окраинных морских впадин, в частности впадин ТИНРО и Дерюгина в Охотском море. Иловые воды здесь полностью преобразуются в хлоридно-щелочные.

В центральных котловинах и желобах океана повышение содержания органического вещества в осадках очень незначительно (в Япском и Марианском желобах) или вовсе отсутствует (в Филиппинской котловине Тихого океана и Северо-Американской и Северо-Африканской котловинах Атлантического океана, где рас-

Изменение основного химического состава иловых вод глинистых восстанов

Слой в колонке, см	Осадки	Осадки				
		характеристика	влажность	фракция <math>\sqrt{0,01}</math> мм	Сорг	CO <sub>2</sub> карб
Станция 3163,						
50—65	Ил глинистый серый с примесью алевролита и песка	56,5	64,4	0,48	0,10	
90—107	То же	48,0	66,9	—	—	
107—125	Ил мелкоалевритовый серый с включениями более крупного алевролита	51,5	54,2	—	—	
224—250	То же	46,7	53,4	0,29	0,24	
302—323	Ил мелкоалевритовый серый очень плотный комковатый с пятнами темно-зеленого цвета	—	—	—	—	
532—550	Ил глинистый серый с примесью алевролита и мелких линзовидных прослоев коричневатого цвета	—	—	0,36	0,30	
606—632	Ил глинистый серый с большой примесью алевролита и линзовидными прослоями более плотного и комковатого ила	—	—	—	—	
800—830	Ил глинистый с прослоями мелкого алевролита	—	—	—	—	
940—960	Ил мелкоалевритовый серый	—	—	0,57	0,20	
1021—1041	Ил глинистый серый с примесью алевролита	—	—	—	—	
1135—1150	Ил глинистый серый с отдельными линзовидными прослоями алевролита зеленовато-серого цвета	—	—	0,23	0,12	
Станция 2203,						
15—47	Ил глинистый серый с небольшой примесью мелкого алевролита	61,0	80,0	0,20	Нет	
80—105	Ил глинистый серый с примесью гидротроилита и вулканического пепла	53,5	64,3	0,23	Нет	
180—208	Ил глинистый серый с меньшим содержанием гидротроилита	54,5	71,3	0,50	0,13	
290—318	Ил глинистый серый с примесью алевролита, содержание гидротроилита еще меньше	45,0	65,8	—	—	
318—338	То же	46,0	61,1	0,36	0,11	

Иловых осадков Тихого океана по вертикали (нис «Витязь»)

глубина	Иловые воды, мг-экв/кг												
	Cl <sup>-</sup>		Alk	сумма анионов	Na <sup>+</sup>		K <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>		Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup> Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup> K <sup>+</sup>
	Cl <sup>-</sup> Br <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> Cl <sup>-</sup>			Na <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup>	K <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup>			Ca <sup>2+</sup> Cl <sup>-</sup>	Mg <sup>2+</sup> Cl <sup>-</sup>			
глубина 5430 м													
0,81	546 297	56,7 0,140	2,9	606	471 0,561	12,1 0,025	0,11	19,3 0,021	102 0,064	605	0,31	23	
0,81	550 300	56,6 0,140	3,0	610	—	—	—	—	—	—	—	—	
0,81	542 297	56,0 0,140	3,6	602	471 0,563	13,5 0,028	—	19,2 0,020	99 0,063	603	0,32	20	
0,82	545 295	55,3 0,137	3,9	605	471 0,561	12,4 0,025	0,12	19,3 0,019	102 0,064	605	0,31	22	
0,82	548 296	54,3 0,134	5,0	608	475 0,563	12,3 0,025	—	19,4 0,021	100 0,063	607	0,32	23	
0,82	555 298	55,1 0,135	5,0	616	482 0,564	12,9 0,026	—	19,6 0,022	102 0,063	616	0,32	22	
0,84	551 292	53,9 0,133	5,2	611	479 0,566	—	—	19,5 0,021	—	—	—	—	
0,82	550 297	55,7 0,137	5,3	612	474 0,560	12,0 0,024	0,21	19,5 0,021	107 0,067	613	0,30	23	
0,85	547 285	52,2 0,129	5,4	605	480 0,570	13,2 0,027	—	—	—	—	—	21	
0,85	557 292	53,4 0,130	5,9	617	483 0,561	12,6 0,025	—	19,7 0,022	101 0,062	616	0,32	22	
0,85	554 288	53,3 0,130	5,4	614	482 0,565	12,2 0,024	0,21	19,6 0,021	101 0,063	615	0,32	23	
глубина 4800 м													
0,87	545 277	57,0 0,142	4,3	607	472 0,562	12,8 0,026	—	20,2 0,021	105 0,066	610	0,32	22	
0,87	546 278	55,8 0,138	5,8	608	—	13,2 0,027	—	19,4 0,020	104 0,065	—	—	—	
0,88	545 275	56,2 0,140	7,2	609	482 0,574	13,7 0,028	—	18,2 0,019	96 0,061	610	0,31	21	
0,85	546 284	52,4 0,130	8,6	608	481 0,571	13,2 0,027	—	18,8 0,019	95 0,059	608	0,33	21	
0,88	557 279	49,8 0,121	9,1	617	490 0,571	13,3 0,026	—	19,8 0,020	93 0,057	616	0,35	22	

Состав иловой воды из поверхностных слоев диатомовых

№ станции нис «Витязь»	Глубина, м	Слой в колонке, см	Осадки			
			характеристика	влаж-ность	Сорг	СО <sub>2</sub> карб
3177	6860	50—67	Ил глинисто-диатомовый серый с редкими прослоями	—	1,20	—
3388	7640	0—56	Ил глинистый слабодиатомовый с прослоями гидротроилита и вулканического пепла	—	1,00	0,24
3389	5978	0—55	Ил глинисто-диатомовый зеленовато-серый, творожистой структуры с примесью гидротроилита	—	0,96	0,09
4000	8030	2—15 17—24	Ил диатомовый серый мягкий творожистый, рН 7,7	89,0	0,34	Нет
4003	10100	34—48	Ил диатомовый полосчатый мягкий творожистый; рН 8,0	87,4	0,33	0,03
			Среднее			
			Отношение ионов			

пространены осадки типа красных глин). В осадках Япского и Марианского желобов иловые воды с течением времени слабо метаморфизируются и в них едва намечаются преобразования в направлении формирования хлоридно-щелочных вод. В осадках Филиппинской котловины и в осадках двух упомянутых котловин Атлантического океана иловые воды по вертикали практически не изменяются<sup>1</sup>.

В центральной части Тихого океана в Япском желобе (колонка 4000) и в Марианском желобе (колонка 4003) осадки представляли собой главным образом этмодискусковые илы [195]. В северо-западной части Тихого океана в Курило-Камчатском желобе были получены колонки глинисто-диатомовых илов (колонки 3177, 3388, 3389).

Другой тип кремнистых осадков — радиоляриевые илы — был исследован в Индийском океане. Иловые воды этих осадков по своему химическому составу аналогичны иловым водам из красных глин, поэтому они были рассмотрены выше (см. табл. 11 и 13).

<sup>1</sup> В Северо-Американской котловине были исследованы иловые воды колонок 453 и 457, в Северо-Африканской — 485 [43]. Солевой состав этих иловых вод по сравнению с водой океана почти не изменился (см. табл. 31, 32).

и глинисто-диатомовых осадков Тихого океана

Иловая вода, мг-экв/кг										
Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Alk	сумма анионов	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	сумма катионов
538	0,79	52,3	5,3	596	465	11,6	0,40	20,8	100	598
529	0,84	55,4	4,2	589	467	11,8	0,30	19,4	89	588
538	0,84	56,5	3,3	599	471	4,6	0,10	21,4	93	597
553	0,84	57,7	2,6	614	477	9,9	0,03	20,7	105	613
545	0,83	61,5	2,3	610	472	9,5	0,01	18,3	108	608
541	0,83	56,7	3,5	602	470	10,9	0,17	20,1	99	601
	Cl <sup>-</sup> Br <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> Cl <sup>-</sup>	Alk Cl <sup>-</sup>		Na <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup>	K <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup>		Ca <sup>2+</sup> Cl <sup>-</sup>	Mg <sup>2+</sup> Cl <sup>-</sup>	
	291	0,142	0,011		0,564	0,022	—	0,021	0,063	—

В Марианском и Япском желобах и Филиппинской котловине желтоватые тона осадков указывают на окислительную обстановку в поверхностных осадках, даже на таких глубинах, как в Марианском желобе — более 10000 м.

В толще осадков ниже нескольких десятков сантиметров от поверхности дна обстановка меняется, цвета осадков становятся серыми, появляются черные прослой гидротроилита мощностью до нескольких сантиметров. Только в Филиппинской котловине вся толща колонки 3724 была сложена глинистым илом коричневатого цвета, в котором на глубине 22 см имелся прослой (~ 11 см) диатомового ила. То же наблюдалось в колонках из котловин Северо-Американской и Северо-Африканской в Атлантическом океане. Совсем иная картина была в колонках Курило-Камчатского желоба, где характер осадков с самого верха восстановленный.

Иловые воды из верхнего слоя диатомовых илов характеризуются повышенным щелочным резервом (среднее его значение 3,5 мг-экв/кг), при этом он выше в иловых водах осадков Курило-Камчатского желоба, содержащих больше органического вещества. В этих же водах наблюдается и повышение концентрации аммония. Процесс восстановления сульфатов в верхнем слое осадков начинается только в Курило-Камчатском желобе (колонка 3177), где концентра-

## Изменение основного химического состава иловых вод в осадках

Слой в колонке, см	Осадки			Ило		
	характеристика	влажность	Сорг	СО <sub>2</sub> карб	Br <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>
						Cl <sup>-</sup> Br <sup>-</sup>
%						

Тихий океан  
Марианский желоб, стан

34—48	Ил диатомовый коричневый с примесью глинистого; рН 8,0	87,4	0,33	0,03	0,83	545 292
88—100	Ил диатомовый серый с примесью гидротроилита; рН 7,7	85,3	0,69	Нет	0,83	544 290
202—232	То же; рН 7,7	80,2	—	—	0,85	544 284
267—298	То же; рН 8,0	78,3	0,49	0,09	0,86	546 282

## Япский желоб, станция

2—24	Ил диатомовый; рН 7,7	89,1	0,34	Нет	0,83	553 294
102—132	То же; рН 7,8	86,7	0,58	»	0,83	550 294
223—252	То же; рН 8,0	86,8	0,61	»	0,85	547 286
350—380	То же	85,3	0,60	»	0,85	545 284
460—490	То же; рН 8,1	85,0	0,46	»	0,86	546 280

## Филиппинская котловина,

33—56	Ил глинистый коричневый	61,9	0,31	Нет	0,85	552 286
162—180	То же	58,8	—	—	1,00	553 246
218—240	То же	63,4	—	—	0,88	553 279

## желобов и котловин Тихого и Атлантического океанов по вертикали

вые воды, мг-экв/кг										
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Alk	сумма анио- нов	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Сумма катио- нов	Ca <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> Cl <sup>-</sup>			Na <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup>	K <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup>		Ca <sup>2+</sup> Cl <sup>-</sup>	Mg <sup>2+</sup> Cl <sup>-</sup>		Ca <sup>2+</sup> Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup> K <sup>+</sup>

(нис «Витязь»)  
ция 4003, глубина 10100 м

61,5	2,3	610	472	9,5	0,01	18,3	108	608		
0,153			0,563	0,019		0,019	0,068		0,28	29
62,2	2,8	610	—	—	0,02	—	—	—	—	—
0,155			—	—		—	—			
56,1	3,2	604	—	—	0,02	—	—	—	—	—
0,140			—	—		—	—			
54,3	3,0	604	466	10,6	0,02	19,3	107	603		
0,135			0,555	0,022		0,020	0,067		0,30	26

## 4000, глубина 8030 м

57,7	2,6	614	477	9,9	0,03	20,7	105	613		
0,142			0,561	0,019		0,021	0,065		0,32	28
57,7	2,8	611	—	9,7	0,05	21,0	—	—	—	—
0,142			—	0,019		0,022	—			
63,2	3,7	615	—	10,7	0,05	20,8	—	—	—	—
0,157			—	0,022		0,022	—			
55,2	4,1	605	473	10,5	0,10	20,8	99	603		
0,137			0,564	0,026		0,022	0,062		0,35	26
55,3	4,3	606	474	10,5	0,10	20,1	101	606		
0,137			0,563	0,021		0,021	0,063		0,33	26

## ст. 3724, глубина 5710 м

57,7	—	—	481	12,3	0,10	19,8	99	612		
0,142			0,570	0,025		0,020	0,064		0,33	23
56,0	1,2	611	—	—	0,10	—	—	—	—	—
0,137			—	—		—	—			
57,1	1,8	613	482	13,6	0,10	17,7	101	614		
0,140			0,571	0,027		0,018	0,062		0,29	21

Слой в колонке, см	Осадки				Ило	
	характеристика	влажность	C <sub>орг</sub>	CO <sub>2</sub> карб	Вг-	Cl-
						Cl- Вг-
						%
Курило-Камчатский желоб,						
50—67	Ил глинистый слабодиадомовый	—	1,20	—	0,79	538 300
160—178	Ил мелкоалевритовый с примесью гидротроилита	—	0,74	—	0,88	538 271
232—252	То же	—	0,73	—	0,87	552 282
320—345	Ил глинистый	—	0,60	—	0,88	553 278
395—420	Ил мелкоалевритовый с примесью гидротроилита	—	0,65	—	0,90	552 272
То же, станция 3388,						
0—56	Ил глинистый	—	1,0	0,24	0,84	529 280
56—113	Ил глинисто-диатомовый	—	0,87	0,22	0,89	561 280
113—170	То же	—	0,92	0,41	0,88	547 276
То же, станция 3389,						
0—55	Ил глинисто-диатомовый	—	0,96	0,09	0,83	538 287
100—145	То же	—	—	—	0,82	531 287
200—247	То же	—	0,84	0,20	0,83	534 284
Атлантиче Европейская котловина,						
10—26	Ил глинистый светло-коричневый с малым количеством фораминифер	48,7	0,35	8,8	0,81	542 298
100—125	Ил глинистый серый мягкий однородный маслянистый	49,0	0,70	11,9	0,82	542 292
275—290	Ил глинистый темно-серый плотный вязкий однородный с примесью гидротроилита	41,2	0,65	8,6	0,84	545 288

выс воды, мг-экв/кг										
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Alk	сумма анионов	Na+	K+	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	сумма катионов	Ca <sup>2+</sup> Mg <sup>2+</sup>	Na+ K+
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> Cl-			Na+ Cl-	K+ Cl-		Ca <sup>2+</sup> Cl-	Mg <sup>2+</sup> Cl-			
ст. 3177, глубина 6860 м										
53,2	5,3	597	465	11,6	0,40	20,8	100	598		
0,133			0,561	0,024		0,022	0,064		0,34	24
42,7	9,8	591	464	12,4	0,40	18,6	95	590		
0,107			0,560	0,026		0,020	0,061		0,32	22
35,2	13,4	602	481	12,7	0,80	17,7	90	602		
0,086			0,566	0,025		0,018	0,056		0,32	22
21,6	17,9	593	480	12,5	0,90	14,2	88	596		
0,052			0,563	0,025		0,015	0,055		0,26	22
12,6	25,3	591	478	12,4	1,50	12,3	87	591		
0,031			0,563	0,024		0,013	0,054		0,23	23
глубина 7640 м										
55,4	4,2	589	467	11,8	0,30	19,4	89	588		
0,142			0,574	0,025		0,021	0,058		0,36	23
50,4	8,8	621	493	11,9	1,00	21,4	94	621		
0,121			0,571	0,024		0,022	0,057		0,38	24
43,9	11,1	603	482	11,6	1,00	19,6	92	606		
0,109			0,572	0,023		0,020	0,057		0,35	24
глубина 5978 м										
56,5	3,3	599	471	11,6	0,10	21,4	93	597		
0,142			0,569	0,024		0,023	0,059		0,38	24
51,1	6,4	589	468	12,2	0,30	20,3	90	591		
0,130			0,572	0,025		0,022	0,058		0,37	22
47,7	8,4	591	478	12,3	0,60	19,9	82	593		
0,121			0,582	0,025		0,021	0,053		0,40	23
ский океан (нис «Михаил Ломоносов») ст. 401, глубина 4800 м										
54,8	2,6	600	474	10,4	0,03	19,8	98	602		
0,137			0,568	0,021		0,021	0,062		0,33	27
50,6	4,1	598	470	11,2	0,15	18,6	99	599		
0,126			0,564	0,023		0,020	0,063		0,31	25
45,9	5,7	597	475	10,8	0,26	15,3	98	599		
0,114			0,566	0,022		0,016	0,062		0,26	26

ция сульфатов в иловой воде понижена и отношение  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$  равно 0,133. В остальных иловых водах поверхностных осадков Япского и Марианского желобов отношения  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$  немного выше нормальных. Среднее их значение равно 0,142.

Изменения остальных элементов солевого состава иловых вод в поверхностном слое диатомовых осадков только намечаются (табл. 20).

Изменение характера иловой воды по вертикали в осадках желобов и котловин приведено в табл. 21. Иловые воды Филиппинской котловины в соответствии с характером осадков этой котловины ничем не отличаются от иловых вод из осадков красных глин; в них наблюдается низкий щелочной резерв и очень незначительные изменения содержания остальных элементов. Во всех же остальных колонках осадков Марианского и Япского желобов и главным образом Курило-Камчатского желоба изменения иловых вод происходят в направлении преобразования их в хлоридно-щелочные. В Марианском и Япском желобах это преобразование выражено слабо и протекает очень медленно, что видно по небольшому увеличению с глубиной по колонке щелочного резерва и незначительному понижению концентрации сульфатов. Так, щелочной резерв иловой воды колонки 4003 на глубине  $\sim 3$  м равен 3 мг-экв/кг, в колонке 4000 на глубине  $\sim 5$  м — 4,3 мг-экв/кг.

Содержание сульфатов в иловых водах колонок 4000 и 4003 заметно понижается только в нижних слоях, хотя, по данным Э. А. Остроумова и Л. С. Фоминой [196], процесс восстановления их начинается уже с глубины 57 см (в колонке 4003). Повышенные коэффициенты  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$  вплоть до нижних горизонтов указывают на поступление сульфатов в иловые воды в результате диффузии или выщелачивания их из глинистого вещества.

Содержание всех других элементов слабо меняется в сторону образования вод хлоридно-щелочного типа, как и в иловых водах глинистых осадков северо-западной части Тихого океана. Концентрация щелочных металлов немного возрастает, в большей степени калия, поэтому отношения  $\text{Na}^+/\text{K}^+$  немного понижены; содержание магния понижается.

В осадках окраинных котловин и желобов изменение характера иловых вод происходит гораздо более интенсивно, что видно на примере вод Европейской котловины Атлантического океана и особенно Курило-Камчатского желоба Тихого океана (см. табл. 21). На глубине нескольких метров от поверхности дна в Курило-Камчатском желобе иловые воды уже представляют собой воды, в значительной степени метаморфизированные в хлоридно-щелочные. Они рассматриваются в следующей главе.

**ИЛОВЫЕ ВОДЫ ХЛОРИДНО-ЩЕЛОЧНОГО ТИПА  
(НА ПРИМЕРЕ ОКРАИННЫХ ВПАДИН, ОКРАИННЫХ РАЙОНОВ  
ОТКРЫТЫХ МОРЕЙ И МОРЕЙ ВНУТРИКОНТИНЕНТАЛЬНЫХ)**

Иловые воды, существенно изменившие в процессе диагенеза свой основной солевой состав и превратившиеся в хлоридно-щелочные почти бессульфатные воды, приурочены к осадкам, сравнительно обогащенным подвижным органическим веществом, являющимся основным источником энергии для процессов метаморфизации иловых вод. Воды хлоридно-щелочного типа были обнаружены нами в прибрежных осадках и осадках окраинных впадин Охотского моря и окраинных желобов океана, в прибрежных районах Берингова моря, в окраинной части Аравийского моря и в верхней 2—3-метровой толще осадков некоторых внутриконтинентальных морей (Черного, Азовского и Балтийского). В Охотском море были получены наиболее представительные для этого типа иловые воды, результаты исследования изложены в ряде публикаций [32, 33, 35]. В этой главе приводится часть полученных данных, характеризующих хлоридно-щелочные иловые воды.

**§ 1. Иловые воды хлоридно-щелочного типа  
в осадках дальневосточных морей**

*1. Общие данные о характере осадков*

Охотское и Берингово моря относятся к котловинным, окраинным морям, свободно сообщающимся с Тихим океаном. Их водные массы формируются в значительной степени за счет поступления тихоокеанских вод, вод материкового стока и атмосферных осадков.

Образование осадков дальневосточных морей происходит, во-первых, в результате выноса терригенного материала водами поверхностного стока (реками, ручьями), деятельности волн, разрушающих морские берега, и передвижения льдов; во-вторых, в результате подводной и наземной вулканической деятельности, продукты которой сносятся в море; в-третьих, за счет поступления отмерших животных и растительных организмов, главным образом диатомовых водорослей, образующих типичные биогенные осадки — диатомовые илы, достигающие местами мощности 15—20 м [189].

Осадкам дальневосточных морей присуща высокая влажность (порядка 50—70%), низкая карбонатность и высокое содержание аморфного кремнезема, достигающее в осадках Охотского моря 56%, Берингова — 40%.

Осадки окраинных впадин и прибрежных районов Охотского моря содержат повышенное, по сравнению с осадками открытой части моря, количество органического вещества, порядка 2%  $S_{орг}$ . Характеристика осадков приведена в табл. 22.

Характеристика и содержание (%) некоторых компонентов в осадках Охотского, Берингова и Аравийского морей (нис «Витязь»)

Слой в колонке, см	Характеристика осадка	Влажность	рН*	Сорг	CO <sub>2</sub> карб.	SiO <sub>2</sub> аморфная	Фракции механического состава			
							>0,1 мм	0,1—0,05 мм	0,05—0,01 мм	<0,01 мм
<i>Охотское море</i>										
Станция 1771, глубина 729 м										
20—25	Ил глинисто-диатомовый зеленовато-серый с прослоями гидротроилита, запах H <sub>2</sub> S	69,0	7,9	—	—	—	0,3	4,2	25,8	69,7
92—104	То же, запах H <sub>2</sub> S книзу колонки усиливается	69,5	7,9	1,45	—	—	0,3	5,2	24,3	68,2
155—166	То же	69,0	8,2	1,45	—	—	1,0	4,5	23,2	71,3
200—215	То же	69,0	8,2	1,36	—	—	1,3	4,2	21,6	72,9
Станция 1780, глубина 964 м										
10—60	Ил глинисто-диатомовый серо-зеленый с примесью гидротроилита	68,5	8,1	1,55	0,11	44,9	0,6	0,6	9,7	89,1
60—117	То же	70,5	8,2	1,60	—	—	0,7	0,7	10,2	88,4
117—172	То же, гидротроилита больше	70,5	8,2	1,54	—	—	1,4	0,7	9,5	88,4
172—226	То же	—	8,1	1,29	—	43,0	—	—	—	—
409—420	То же	69,5	8,2	1,45	—	—	1,0	1,0	6,9	91,1
470—480	То же	70,0	8,3	1,48	—	41,9	1,3	0,7	9,0	89,0
Станция 1817, глубина 214 м										
20—25	Ил глинистый слабодиатомовый серовато-зеленый с примесью гидротроилита	—	8,0	1,59	0,26	27,0	1,3	7,1	44,2	—
* В единицах рН.										
Станция 1817, глубина 214 м										
87—96	Ил глинистый слабодиатомовый серовато-зеленый, запах H <sub>2</sub> S, включения гидротроилита	54,0	8,0	—	—	—	3,3	5,0	37,8	53,9
163—176	Ил глинистый слабодиатомовый, того же цвета, более плотный, запах H <sub>2</sub> S сильнее, гидротроилита больше	52,5	8,1	—	—	25,0	0,8	4,8	40,8	53,6
Станция 1835, глубина 146 м										
20—25	Ил глинисто-диатомовый зеленовато-серый пластичный, имеются включения гидротроилита	49,5	8,0	2,15	0,42	28,2	1,4	0,6	31,3	66,7
80—90	То же	42,5	8,0	1,86	—	30,1	1,1	0,7	28,3	69,9
135—145	То же	—	8,1	1,73	—	—	1,8	0,8	28,6	68,8
197—207	То же	45,0	8,1	1,68	—	29,6	1,0	0,8	32,4	65,8
265—275	То же	—	8,1	2,69	—	27,6	—	—	—	67,6
Станция 1897, глубина 1740 м										
15—40	Ил глинистый слабодиатомовый оливкового цвета плотный	74,0	8,0	1,42	0,53	25,5	3,5	4,2	20,4	71,9
88—112	Ил глинистый светло-серый	—	8,0	1,58	—	2,7	—	—	—	—
130—156	Ил глинистый серый с прослоями алеврита	—	8,0	0,51	—	—	5,1	4,9	20,3	69,7
220—242	То же	46,5	8,1	0,68	—	2,0	5,0	11,3	19,8	63,8
305—330	Ил глинистый светло-серый с черными пятнами	—	8,1	1,02	0,14	—	3,8	10,1	20,1	66,0
352—380	Ил глинистый серый однородный плотный	—	8,2	1,03	—	—	—	—	—	—
Станция 1907, глубина 1388 м										
35—55	Ил глинисто-диатомовый зеленовато-серый с незначительной примесью алеврита	69,5	8,0	1,44	0,29	33,8	0,7	2,0	9,8	87,5
140—152	То же	63,7	—	1,44	—	—	—	—	—	84,1
200—207	То же, отдельные мелкие пятна гидротроилита	—	8,2	1,95	—	—	—	—	—	—

Слой в колонке, см	Характеристика осадка	Влаж- ность	рН*	Сорг	CO <sub>2</sub> карб.	SiO <sub>2</sub> аморфная	Фракции механического состава			
							>0,1 мм	0,1—0,05 мм	0,05—0,01 мм	<0,01 мм
340—320	Ил глинистый светло-серый с включениями гидротроилита	55,0	—	0,88	0,90	8,2	1,6	4,4	12,9	81,1
370—390	То же, запах H <sub>2</sub> S	43,0	8,2	0,82	—	—	2,4	6,7	13,2	77,7
516—530	Ил глинистый серый плотный с включениями гидротроилита	—	8,2	0,80	0,09	—	—	—	—	—
<i>Берингово море</i>										
Станция 1512, глубина 85 м										
2—15	Ил алевритовый серо-зеленый с примесью гидротроилита	39,5	—	1,33	—	—	—	—	—	38,1
60—70	Ил алевритовый зеленовато-серый, прослой гидротроилита, включения ракушки	39,0	—	1,16	—	—	—	—	—	38,5
115—130	Ил алевритовый темно-серый с прослоями гидротроилита, включения ракушки	32,2	—	1,02	—	—	—	—	—	33,8
210—232	Ил алевритовый темно-серый плотный	31,5	—	0,9	—	—	—	—	—	44,8
<i>Аравийское море</i>										
Станция 4854, глубина 3172 м										
30—40	Ил известковый с примесью глинистого, серый, Eh = 68 мв	37,9	7,4	0,39	24,47	—	0,7	3,2	7,9	88,2
215—234	То же, с примесью гидротроилита, Eh = -300 мв	40,7	7,3	—	—	—	—	—	—	—
300—317	То же, Eh = -97 мв	38,8	7,3	0,42	10,16	—	—	—	—	—
510—529	То же, Eh = -300 мв	39,0	7,3	—	—	—	0,8	0,2	7,2	91,9
615—635	То же, Eh = -294 мв	29,7	7,3	—	—	—	—	—	—	—
720—740	То же, гидротроилита мало, Eh = -238 мв	35,4	7,3	0,45	9,74	—	—	—	—	—

## 2. Основной химический состав иловых вод и изменение его по вертикали

Основной химический состав иловой воды поверхностного слоя осадков как в отдельных колонках, так и средний, как это видно из табл. 23, мало отличается от морской воды. Отличие заключается только в повышенном щелочном резерве, немного повышенной концентрации натрия и калия и пониженной магния. Содержание сульфатов сохраняется нормальным ( $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$  — равно 0,140) несмотря на то, что имеет место их восстановление, о чем можно судить непосредственно (по наличию свободного сероводорода и гидротроилита) и косвенно (по повышенной величине щелочного резерва). По мере восстановления сульфатов убыль их пополняется за счет диффузии из придонных вод и выщелачивания глинистого материала.

### а) Иловые воды хлоридно-щелочного типа в осадках окраинных впадин Охотского моря и в осадках окраинных желобов океана

Наиболее характерными для рассматриваемого типа иловых вод являются воды из осадков впадины ТИНРО, в которой были исследованы три колонки 1770, 1771 и 1780 (см. табл. 23). Особенно представительной является 1780 (табл. 24).

Впадина ТИНРО, расположенная в северо-восточной части Охотского моря вдоль берега Камчатки, имеет глубину до 993 м. Здесь, в силу застойного характера морских вод, создаются благоприятные условия для осаждения органических остатков, что приводит к повышенному содержанию органического вещества в осадках этого района. Относительно большее его осаждение подтверждается данными о распределении кислорода в придонных водах, содержание которого в районе впадины резко падает вследствие расхода на окисление падающих органических остатков.

Донные осадки впадины ТИНРО представляют собой очень тонкие диатомовые и глинисто-диатомовые илы, содержащие 70—90% фракции  $< 0,01$  мм и  $\sim 1,5\%$  органического углерода. В осадках содержится гидротроилит, образующий скопления в виде пятен темного цвета и целых прослоев. Содержание аморфного кремнезема достигает 45%, общей кремневой кислоты — 66—68%. Карбоната кальция очень мало. Уже для самых верхних горизонтов осадков характерны резко восстановительные условия. В осадках наблюдается свободный сероводород, количество которого с глубиной увеличивается.

Минералогическое исследование колонки 1780 показало, что осадки содержат главным образом скелеты диатомей и радиолярий, в меньшем количестве — вулканические стекла и полевые шпаты, в основном плагиоклазы, и, кроме того, кальцит аутигенного происхождения. Количество марказита, содержащегося в раковинах диатомовых, с глубиной увеличивается. Преобладающими

Состав иловой воды из поверхностных слоев глинисто-диатомовых

№ станции нис «Витязь»	Глубина, м	Слой в колонке, см	характеристика	Осадки					рН
				влажность	С <sub>орг</sub>	СО <sub>2</sub> карб	фракция <0,01 мм	SiO <sub>2</sub> (аморф- ная)	
1770	526	20—25	Ил глинисто-диатомовый, зеленовато-серый с примесью алеврита	—	—	—	—	31,5	8,0
1771	729	20—25	Ил глинисто-диатомовый зеленовато-серый с желтоватым оттенком, прослой гидротроилита, запах H <sub>2</sub> S	69,0	—	—	69,7	—	7,9
1780	964	10—60	Ил глинисто-диатомовый серо-зеленый с примесью гидротроилита	68,5	1,55	0,41	89,1	44,9	8,1
1817	214	20—25	Ил глинистый слабодиатомовый серовато-зеленый с желтым оттенком с примесью гидротроилита	—	1,59	0,26	—	27,0	8,0
1835	146	20—25	Ил глинисто-диатомовый зеленовато-серый пластичный, имеются включения гидротроилита	49,5	2,15	0,42	66,7	28,2	8,0
1897	1740	15—40	Ил глинистый слабодиатомовый оливковый плотный	74,0	1,42	0,53	71,9	25,5	8,0
1907	1388	35—55	Ил глинисто-диатомовый зеленовато-серый с незначительной примесью алеврита	69,5	1,44	0,29	87,5	33,8	8,0
			Среднее						
			Отношение ионов						

глинистыми минералами здесь являются гидрослюды с примесью бейделлита [197].

Солевой состав иловых вод в осадках впадины сильно изменяется и на глубине 4—5 м от поверхности дна воды полностью преобразуются в хлоридно-щелочные (см. табл. 24, колонка 1780). Эти воды, прежде всего, обеднены сульфатами, содержание которых составляет всего 2,9 мг-экв/кг, значительное изменение претерпевает также щелочной резерв, возрастающий с 2,3 до 42,8 мг-экв/кг.

осадков окраинных участков и впадин Охотского моря

Иловая вода, мг-экв/кг										
Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Alk	сумма анионов	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	сумма катионов
524	0,79	—	2,7	—	—	10,7	0,1	—	—	—
527	0,82	54,8	2,6	585	461	9,8	0,1	20,7	95	587
523	0,84	49,8	10,3	584	454	11,3	0,7	20,5	97	584
532	0,79	56,2	2,7	592	463	10,5	0,1	21,4	100	595
527	0,77	54,8	2,9	586	464	11,4	0,1	21,5	93	590
541	0,85	60,8	4,0	607	469	13,0	0,2	21,5	103	607
540	0,85	52,4	5,9	599	468	11,3	—	20,4	100	600
530	0,82	54,8	4,4	590	463	11,1	0,2	21,0	98	593
—	Cl <sup>-</sup> Br <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> Cl <sup>-</sup>	Alk Cl <sup>-</sup>	—	Na <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup>	K <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup>	—	Ca <sup>2+</sup> Cl <sup>-</sup>	Mg <sup>2+</sup> Cl <sup>-</sup>	—
	287	0,140	0,014	—	0,566	0,023	—	0,022	0,063	—

Иловые воды по вертикали постепенно обогащаются бромом, что приводит к понижению хлор-бромного коэффициента до величины 249.

Существенные изменения наблюдаются и в составе катионов. В результате редукции сульфатов происходит накопление карбонатных и бикарбонатных ионов и повышение рН, что приводит к осаждению СаСО<sub>3</sub>, и концентрация кальция в иловой воде понижается до 12,9 мг-экв/кг (Са<sup>2+</sup>/Cl<sup>-</sup> до 0,014). Понижение содержания

Изменение основного химического состава (мг-экв/кг) иловых вод в осадках Охотского, Берингова и Аравийского морей по вертикали (нис «Витязь»)

Слой в колонке, см	Br <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Alk	Сумма анионов	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Ca <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Сумма катионов	S*	Ca <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>
		Cl <sup>-</sup> Br <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> Cl <sup>-</sup>			Na <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup>	K <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup>		Ca <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup>	Mg <sup>2+</sup> Cl <sup>-</sup>		Cl <sup>-</sup>	Mg <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>
<i>Охотское море</i>														
Станция 1771, глубина 729 м														
20—25	0,82	527 287	54,8 0,141	2,6	585	461 0,567	9,8 0,021	0,1	20,7 0,022	95 0,061	587	1,83	0,36	28
92—104	0,85	527 275	36,5 0,094	16,5	581	465 0,573	11,3 0,024	1,8	17,4 0,019	86 0,056	582	1,80	0,33	24
155—166	0,90	530 261	22,6 0,058	27,4	581	464 0,567	11,0 0,023	2,6	13,9 0,015	88 0,057	580	1,79	0,26	25
200—215	0,94	531 250	8,8 0,022	37,6	578	464 0,567	9,8 0,020	—	11,8 0,013	89 0,057	575	1,78	0,22	28
Станция 1780, глубина 964 м														
10—60	0,84	523 276	49,8 0,129	10,3	584	454 0,563	11,3 0,024	0,7	20,5 0,022	97 0,063	584	1,82	0,35	24
60—117	0,86	526 272	37,4 0,096	17,3	582	—	11,0 0,023	1,5	19,0 0,020	95 0,062	—	1,82	0,33	—
117—172	—	524 —	28,5 0,074	24,8	578	456 0,564	10,7 0,022	2,4	17,8 0,019	93 0,061	580	1,79	0,32	25
172—226	0,90	532 264	13,4 0,034	32,8	579	—	—	3,1	15,6 0,017	95 0,061	—	1,76	0,27	—
409—420	0,93	532 254	5,5 0,014	40,5	579	456 0,556	10,7 0,022	2,8	14,2 0,015	95 0,061	579	1,75	0,24	25
470—480	0,95	535 249	2,9 0,007	42,8	582	461 0,559	10,4 0,022	2,9	12,9 0,014	94 0,060	581	1,77	0,23	26
Станция 1817, глубина 214 м														
20—25	0,79	532 299	56,2 0,143	2,7	592	463 0,564	10,5 0,022	0,1	21,4 0,023	100 0,064	595	1,84	0,35	26

\*S — сумма ионов, г/кг.

822

87—96	0,80	523 292	52,4 0,135	6,7	583	453 0,562	10,4 0,022	0,4	20,7 0,022	99 0,065	584	1,82	0,34	26
166—176	0,84	521 274	33,2 0,086	18,0	573	449 0,558	12,8 0,027	1,3	18,4 0,020	93 0,061	575	1,80	0,33	21
Станция 1835, глубина 146 м														
20—25	0,77	527 303	54,8 0,141	2,9	586	464 0,571	11,4 0,024	0,1	21,5 0,023	93 0,060	590	1,83	0,38	24
80—90	0,82	521 283	48,0 0,125	9,7	580	453 0,564	11,6 0,024	0,7	20,5 0,022	94 0,062	580	1,82	0,36	23
135—145	0,84	523 277	40,6 0,105	13,7	578	456 0,565	12,3 0,026	1,4	19,9 0,021	90 0,059	580	1,82	0,37	22
197—207	0,87	525 269	38,0 0,098	18,1	582	456 0,563	11,7 0,024	1,7	19,2 0,021	92 0,060	581	—	0,34	23
265—275	0,88	527 265	25,2 0,065	24,2	577	453 0,557	12,5 0,026	2,4	18,3 0,020	89 0,058	575	1,80	0,34	21
Станция 1897, глубина 1740 м														
15—40	0,85	544 283	60,8 0,152	4,0	607	469 0,562	13,0 0,026	0,2	21,5 0,022	103 0,065	607	1,82	0,34	21
88—112	0,85	540 282	59,5 0,149	4,0	604	473 0,568	14,2 0,029	0,5	20,9 0,022	97 0,062	606	—	0,35	20
130—156	0,86	548 285	60,2 0,149	4,3	613	480 0,568	14,3 0,029	0,4	20,5 0,021	98 0,061	613	1,85	0,34	20
220—242	0,84	541 285	53,8 0,135	6,9	603	473 0,568	13,6 0,028	0,4	21,0 0,022	94 0,059	602	1,82	0,37	20
305—330	0,83	543 288	38,6 0,096	19,5	602	472 0,564	13,8 0,028	0,4	17,6 0,018	98 0,062	602	1,80	0,30	20
352—380	0,83	543 289	29,4 0,073	26,9	600	471 0,562	13,5 0,027	0,4	17,2 0,018	97 0,061	599	1,81	0,29	20
Станция 1907, глубина 1388 м														
35—55	0,85	540 283	52,4 0,131	5,9	599	468 0,562	11,3 0,023	—	20,4 0,021	100 0,064	600	1,82	0,33	24
140—152	0,86	539 278	43,9 0,110	9,4	593	468 0,563	11,6 0,024	—	20,0 0,021	94 0,060	594	1,80	0,35	24

Слой в колонке, см	Br <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Alk	Сумма анионов	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Ca <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Сумма катионов	S <sup>*</sup> Cl <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup> Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup> K <sup>+</sup>
		Cl <sup>-</sup> Br <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> Cl <sup>-</sup>			Na <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup>	K <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup>		Ca <sup>2+</sup> Cl <sup>-</sup>	Mg <sup>2+</sup> Cl <sup>-</sup>				
200—207	0,85	543	37,3	15,1	596	470	12,5	—	18,8	95	596			
310—320	0,85	284	0,093	26,2	589	0,562	0,025	—	0,020	0,060	590	1,79	0,32	22
		541	20,5			472	12,4		16,6	89				
370—390	0,87	284	0,051	34,4	588	0,565	0,025	—	0,017	0,056	588	1,78	0,31	22
		543	12,5			474	12,2		15,1	87				
516—530	0,86	278	0,031	26,9	589	0,566	0,025	—	0,016	0,055	588	1,78	0,28	23
		543	18,4			473	11,8		15,2	88				
		281	0,046			0,565	0,024		0,016	0,055		1,78	0,29	24
<i>Берингово море</i>														
2—15	0,77	528	57,0	5,5	591	466	—	—	21,2	94	—			
60—70	0,77	306	0,146	6,7	582	0,573	—	—	0,023	0,070	—	1,88	0,37	—
		522	52,2			456	—		18,8	93				
115—130	0,81	302	0,136	19,3	585	0,566	—	—	0,020	0,067	—	1,84	0,33	—
		528	36,5			464	—		10,0	92				
210—232	0,78	289	0,094	29,1	571	0,571	—	—	0,011	0,053	—	1,84	0,18	—
		535	6,3			473	—		6,7	77				
		303	0,046			0,574	—		0,007	0,050		1,76	0,14	—
<i>Аравийское море</i>														
30—40	—	529 <sup>2*</sup>	58,6	2,9	591	467	11,6	—	17,8	99	595			
215—234	0,85	—	0,151	4,2	599	0,571	0,024	—	0,019	0,064	602	—	0,30	24
		544	50,6			477	11,7		15,6	98				
300—317	0,82	283	0,126	5,3	578	0,568	0,024	—	0,016	0,062	—	1,81	0,26	24
		530	41,0			—	10,6		13,5	95				
510—529	0,83	285	0,105	6,3	580	—	0,022	—	0,014	0,061	583	—	0,23	—
		537	35,7			469	10,9		9,5	94				
615—635	0,83	288	0,090	7,9	574	0,565	0,022	—	0,010	0,060	578	1,82	0,17	25
		538	27,3			473	11,7		8,1	85				
720—740	—	287	0,069	9,0	570	0,569	0,024	—	0,008	0,054	572	1,82	0,16	24
		539	21,8			478	11,8		7,6	75				
		—	0,055			0,575	0,024		0,008	0,048		—	0,16	24

\* Дана сумма галогенов.

кальция прослеживается во всех иловых водах, преобразующихся в хлоридно-щелочные (см. табл. 24). Осаждение кальция в виде  $\text{CaCO}_3$  следует как из приведенных в разделе третьем теоретических соображений, так и подтверждается приводимыми в табл. 24 аналитическими данными. Диагенетический кальцит обнаруживается микроскопически и был установлен В. П. Петелиным (данные работы [198]).

В процессе осаждения  $\text{CaCO}_3$  возможно соосаждение и  $\text{MgCO}_3$ . Основное понижение концентрации магния, по-видимому, связано с преобразованием глинистых минералов, извлекающих магний из иловой воды. Исследование глинистых минералов показало увеличение количества монтмориллонита в осадках с нарастанием глубины.

Понижение концентрации щелочноземельных элементов вызывает некоторый сдвиг адсорбционного равновесия, что приводит к вторичному понижению по вертикали содержаний натрия и калия.

В результате распада органического вещества в иловые воды поступает аммоний, концентрация которого повышается до 52 мг/кг. Характеристика этого типа вод приведена в табл. 27 (см. стр. 121) и на рис. 9.

Таким образом, первоначально захороненные в осадках морские воды превращаются в бессульфатные хлоридно-щелочные воды. Как будет показано ниже (раздел четвертый), в этих водах накапливается иод, а также бор [18]. Хлоридно-щелочные воды, возникшие в процессе диагенеза в морских осадках, по своему основному солевому составу и накоплению в них аммония, иода, бора и присутствию сероводорода имеют сходство с пластовыми хлоридно-щелочными водами нефтяных месторождений.

В другой окраинной впадине Охотского моря, во впадине Дерюгина, находящейся к востоку от северной оконечности о. Сахалина, были получены две колонки — 1897 и 1907. Описание осадков впадины приведено П. Л. Безруковым и Г. Б. Удинцевым [189]. Верхние слои осадков состоят из глинисто-диатомовых илов мощностью 50—300 см, которые подстилаются глинистыми илами с небольшим количеством диатомей. Содержание органического углерода в верхних слоях осадков достигает 1,5%; с глубиной оно понижается (см. табл. 22). В составе минералов по сравнению с их составом в осадках впадины ТИНРО существенной разницы не наблюдалось.

Иловые воды колонок 1897 и 1907 изменяются в том же направлении, что и иловые воды колонки 1780, но менее интенсивно (см. табл. 24 и рис. 4).

Иловые воды осадков окраинных желобов океана, как упоминалось выше, интенсивно преобразуются в хлоридно-щелочные, особенно в осадках Курило-Камчатского желоба. Метаморфизация иловых вод с глубиной в осадках этого желоба хорошо прослеживается по данным анализа колонки 3177. В слое 395—420 см воды

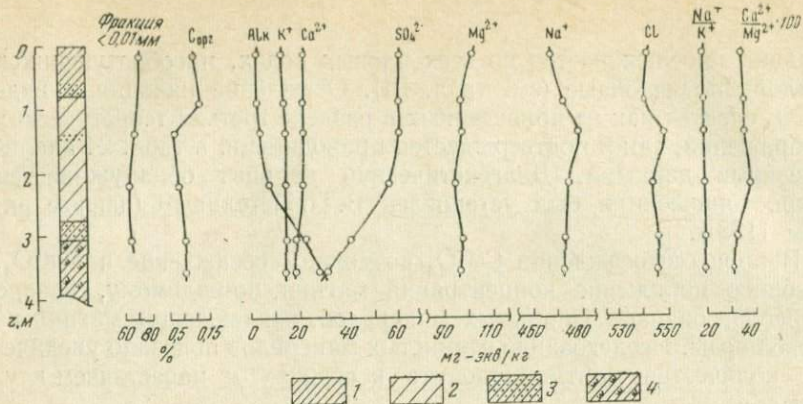


Рис. 4. Вертикальное распределение концентраций основных элементов и отношений  $\text{Na}^+/\text{K}^+$  и  $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$  в иловых водах и характеристик осадков в колонке 1897 из Охотского моря

1 — глинисто-диатомовый ил; 2 — глинистый ил; 3 — глинистый ил с примесью песка; 4 — глинистый ил с примесью гидротроилита

уже не являются по типу морскими, их щелочной резерв повысился до 25,3 мг-экв/кг, а концентрация аммония до 1,5 мг-экв/кг. Содержание сульфатов, кальция и магния, напротив, понизилось соответственно до 12,6; 12,3 и 87 мг-экв/кг. Понизились и их отношения к хлору (см. табл. 21). В иловых водах колонки 3388 у подножия и колонки 3389 у края желоба происходит значительное понижение концентрации магния ( $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$  равно 0,053) при почти неизменном содержании кальция. Это приводит к повышению отношения  $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$  до 0,38—0,40. Образование доломита при этом не происходит, так как не наблюдается требуемого по реакции повышения коэффициента  $\text{Ca}^{2+}/\text{Cl}^-$  в иловой воде (см. ниже). Магний извлекается, по-видимому, из иловой воды при образовании монтмориллонита из вулканических пеплов, которые сносятся во впадину (см. рис. 19).

Метаморфизация иловых вод в осадках Европейской котловины Атлантического океана (колонка 401) протекает в том же направлении, но менее интенсивно.

#### б) Иловые воды хлоридно-щелочного типа прибрежных осадков Охотского и Берингова морей

Исследованные глинисто-диатомовые и глинистые осадки прибрежных районов Охотского и Берингова морей содержат значительное количество органического вещества (до 2,5%  $\text{C}_{\text{орг}}$ ) (см. табл. 22). Это свежее органическое вещество, не успевшее разложиться за время прохождения сравнительно небольшой водной толщи в прибрежных районах моря, более пригодно для использования его бактериями, что приводит к активному развитию восстановления сульфатов. Так, в иловой воде колонки 1512 (Берингово море)

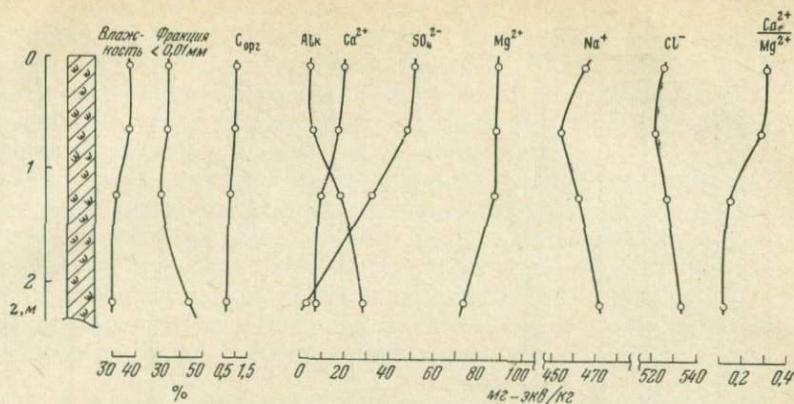


Рис. 5. Вертикальное распределение концентраций основных элементов, отношения  $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$  в иловых водах и характеристик осадков в колонке 1512 из Берингова моря (глинистый ил с примесью гидротроилита)

в результате сульфатредукции содержание сульфатов по вертикали на протяжении всего 2 м понизилось с 57 до 6,3 мг-экв/кг. Несколько меньше понижалась концентрация сульфатов в иловых водах исследованных колонок 1817 и 1835 в прибрежных районах Охотского моря.

Иловые воды всех колонок, под влиянием описанных выше процессов преобразуются в воды хлоридно-щелочного типа с высоким щелочным резервом, повышенной концентрацией брома и аммония и пониженным содержанием сульфатов кальция и магния (см. табл. 24; рис. 5).

## § 2. Иловые воды окраинной части Аравийского моря

Осадки колонки 4854, взятой в Аравийском море на глубине ~ 3000 м, содержали сравнительно мало органического вещества. Несмотря на это иловые воды в колонке изменялись аналогично тому, как это происходило в иловых водах прибрежной зоны Охотского моря. Рассматриваемые сравнительно глубоководные осадки Аравийского моря характеризуются типичным для прибрежной зоны отсутствием последовательности в стадиях восстановительного процесса [3], а именно процессы восстановления железа и сульфатов с глубиной по колонке, как было показано А. Б. Исаевой [199], проходили в них параллельно.

Осадки представляют собой известково-глинистые тонкодисперсные илы с содержанием пелитовой фракции ~ 90%. Содержание карбонатного материала в осадках к низу колонки уменьшается. Верхний слой осадков примерно до глубины 0,5 м окислен. Положительный окислительно-восстановительный потенциал в нем быстро падает по абсолютной величине от +395 мв (в верхнем слое осадка

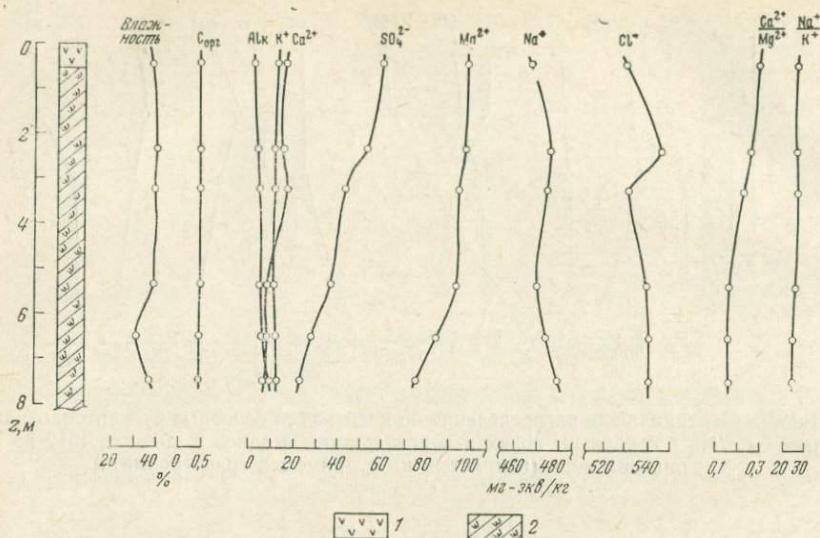


Рис. 6. Вертикальное распределение концентраций основных элементов и отношений  $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Na}^{+}/\text{K}^{+}$  в иловых водах и характеристик осадков в колонке 4854 из Аравийского моря

1 — известковый ил с примесью глинистого; 2 — известковый ил с примесью гидротроилита

из дночерпателя) до +68 мв (в слое 30—40 см). Ниже 0,5 м окисленные осадки подстилаются серыми, восстановленными глинисто-известковыми илами с примесью гидротроилита. Отрицательный Eh в них по абсолютной величине в глубь колонки возрастает, как это видно по данным табл. 22.

В иловых водах верхнего окисленного слоя осадков содержится повышенное количество сульфатов ( $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$  равно 0,151), немного повышен щелочной резерв (2,19 мг-экв/кг) и относительные концентрации натрия и калия. Содержание кальция и магния почти нормально (немного понижено). По вертикали наблюдается закономерное изменение состава иловой воды в том же направлении, как и в иловых водах Охотского моря. На протяжении исследованных 7 м наблюдается понижение концентрации сульфатов почти в 3 раза, коэффициент  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$  соответственно понижается от 0,151 до 0,055. Щелочной резерв с глубиной повышается только до 9,0 мг-экв/кг, что связано, по-видимому, с активным осаждением карбонатов кальция и магния. Их концентрация систематически понижается, кальция — с 17,8 до 7,6 мг-экв/кг, магния — с 99 до 75 мг-экв/кг. Соответственно отношения  $\text{Ca}^{2+}/\text{Cl}^-$  и  $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$  понижаются от 0,019 до 0,008 и от 0,064 до 0,048. Концентрация натрия и калия в иловых водах с глубиной колеблется, оставаясь

повышенной по всей исследованной длине колонки. Содержание брома в иловых водах немного повышено и с глубиной почти не изменяется. Таким образом, иловые воды исследованных осадков Аравийского моря изменяются в направлении образования хлоридно-щелочных вод (см. табл. 24 и рис. 6).

На основании полученных данных о величинах окислительно-восстановительных потенциалов и данных об увеличении щелочного резерва и концентрации аммония в иловых водах осадков, распространенных в направлении к берегу от станции 4854 (см. рис. 2) [168], можно утверждать, что иловые воды этих прибрежных осадков преобразуются в хлоридно-щелочные еще более интенсивно, чем иловые воды рассмотренной колонки.

### § 3. Иловые воды хлоридно-щелочного типа в верхней толще осадков Черного, Азовского и других морей

В верхней толще осадков Черного моря до глубин, колеблющихся в разных участках моря между 2—3 м, формируются хлоридно-щелочные воды. Процессы их образования, аналогичные рассмотренным выше, в Черном море происходят на фоне понижения содержания в иловой воде хлора и общей минерализации. Иловые воды Черного моря на указанных глубинах имеют хлоридно-щелочной характер с пониженной концентрацией сульфатов кальция и пониженной минерализацией.

Преобразование вод в хлоридно-щелочные в осадках Черного моря наблюдается в колонках 10 и 175 до глубины ~ 3 м, а в колонках 179 и 4745 до глубины ~ 2 м (см. табл. 26). Далее характер метаморфизации иловой воды меняется и образуются воды типа Cl — Na — Ca, описанию которых посвящена следующая глава, а общие закономерности происходящих при этом процессов рассмотрены в разделе третьем.

Иловые воды Азовского моря, минерализованные еще менее черноморских, имеют высокий щелочной резерв и пониженную концентрацию сульфатов, т. е. также относятся к хлоридно-щелочному типу. Характерной их особенностью, как было показано ранее [39], является повышенная концентрация в них магния, возрастающая с глубиной. Уже в иловых водах поверхностного слоя осадков магний-хлорный коэффициент значительно выше нормального (0,081). В осадках по вертикали он повышался до 0,090. Вода Азовского моря, по данным А. П. Цуриковой [200], А. П. Цуриковой и Е. Ф. Шульгиной [201], имела немного повышенное отношение  $Mg^{2+}/Cl^-$ , равное 0,069. Повышенная концентрация магния в иловых водах может быть связана с выщелачиванием его из осадков, обогащенных, по данным Е. В. Громовой [202], магнием. Другим источником может быть разлагающееся в процессе диагенеза органическое вещество. Как известно, Азовское море по количеству фитопланктона является уникальным бассейном [203, 204]. Содержание магния в водорослях, в частности синезеленых, по данным

А. П. Виноградова [205], более 1%. В хлорофилле, по В. И. Вернадскому [206], содержится до 2% магния.

Слабо минерализованные иловые воды хлоридно-щелочного типа содержатся в исследованных прибрежных осадках Балтийского моря. Иловые воды, содержащиеся в осадках Калифорнийского залива, являются хлоридно-щелочными, что следует из данных Эмери и Риттенберга [23] (по составу анионов) и данных Сивера и др. [55], исследовавших распределение в этих водах основных катионов.

Приведенный в этой главе фактический материал и рассматриваемые ниже (третий раздел) закономерности образования в толще осадков хлоридно-щелочных иловых вод позволяют сделать следующие выводы.

1. В иловых водах тонкодисперсных, богатых органическим веществом осадков наблюдается понижение по вертикали концентрации сульфатов до низких величин. Обеднение иловых вод сульфатами происходит в результате их восстановления, которое оказывает влияние на весь последующий ход метаморфизации иловых вод.

2. Увеличение щелочного резерва иловых вод по мере углубления в толщу осадков происходит тем сильнее, чем больше понижается в них концентрация сульфатов. Основной причиной повышения щелочного резерва является обеднение иловых вод сильными анионами — сульфатами, а не обогащение их, как ранее предполагалось, кальцием.

3. В иловых водах, где резко возрастает щелочной резерв и понижается концентрация сульфатов, отмечается заметное понижение содержания кальция, вызываемое осаждением его в виде карбоната.

4. В иловых водах наблюдается тенденция к понижению концентрации магния, что вызывается сорбцией в процессе преобразования минералов глин и, возможно, осаждением в виде  $MgCO_3$  при осаждении  $CaCO_3$ .

5. В результате распада алюмосиликатов иловые воды обогащаются калием и натрием, и концентрация обоих катионов в иловых водах верхних горизонтов выше, чем в морской воде. С глубиной относительное содержание этих катионов ( $K^+/Cl^-$  и  $Na^+/Cl^-$ ) понижается в результате сдвига катионно-адсорбционного равновесия, вызываемого понижением концентрации кальция (и магния). Содержание калия понижается сильнее вследствие его большей склонности к сорбции.

6. Изменение солевого состава иловых вод отражает процесс диагенетического минералообразования. Так, в результате процесса восстановления сульфатов в осадках образуются сернистые минералы и создаются условия, благоприятные для осаждения из иловых вод кальция (и магния) в виде их карбонатов и, возможно, для образования других минералов. Магний иловых вод принимает участие в диагенетических преобразованиях минералов глин, например монтмориллонита.

7. Иловые воды тонкодисперсных, богатых органическим веществом осадков подвергаются сильной метаморфизации, в результате которой образуется новый тип воды, отличной от нормальной морской воды и имеющей сходство с пластовыми водами, в частности с водами нефтяных месторождений (хлоридно-щелочными бессульфатными водами).

## Глава VII

### ИЛОВЫЕ ВОДЫ ХЛОРИДНО-НАТРИЙ-КАЛЬЦИЕВОГО ТИПА (НА ПРИМЕРЕ ЧЕРНОГО МОРЯ)

Результаты исследования основного химического состава иловых вод Черного моря и характера вмещающих их осадков были рассмотрены в наших публикациях [34, 37, 41, 207—209]. Эта глава, посвященная описанию хлоридно-натрий-кальциевых вод Черного моря излагается по материалам этих публикаций с дополнениями наших более поздних работ. Общие закономерности формирования этого типа вод будут рассмотрены в третьем разделе.

Черное море, соединяющееся сравнительно узким проливом с Мраморным, относится к внутриконтинентальным морям. Его особенностью является заражение водной толщи ниже 150—200 м сероводородом. Изучению гидрохимии Черного моря посвящено много интересных работ, освещающих разные, главным образом связанные с сероводородным заражением, стороны этого уникального водоема [116, 155, 210—216].

Как следует из работ Б. А. Скопинцева [155, 216], в солевом составе вод Черного моря ниже 200 м наблюдаются небольшие изменения концентраций отдельных элементов, которые усиливаются ко дну. Эти изменения объясняются не только смешением вод, но и биохимическими и химическими процессами.

Особый интерес представляют донные осадки Черного моря, результаты исследований которых изложены в работах [58, 217—224].

Иловые воды из осадков Черного моря впервые были получены С. В. Бруевичем в 1949 г. В них были определены хлор, щелочной резерв и некоторые биогенные элементы. Было показано закономерное понижение концентрации хлора в иловых водах по вертикали сверху вниз по колонкам [12]. Позднее эти данные подтвердились на большом материале [17]. Первые данные о полном солевом составе иловых вод и изменениях его по вертикали были получены нами в 1956 г. Впервые было установлено, что в глубинных слоях осадков Черного моря содержатся хлоридно-натрий-кальциевые воды [34].

## § 1. Некоторые данные о характере и физико-химических показателях толщи четвертичных осадков

Исследованный 10—12-метровый слой четвертичных отложений имеет в разных местах моря прослой различной мощности, относящиеся по классификации А. Д. Архангельского и Н. М. Страхова [217] к современным, древним и новейшим отложениям. Стратификация осадков, полученных на глубинах моря, где распространено сероводородное заражение и отсутствовала фауна, проводилась по петрографическим признакам.

В исследованных колонках (расположение станций приведено на рис. 3) современные осадки представлены глинисто-известковыми илами серого цвета с резко выраженным чередованием темных глинистых и белых известковых прослоев и глинистыми слонстыми илами, в которых часто встречалась примесь дрююнта. В осадках встречены включения гидротроилита, окрашивающие их в черный цвет. Содержание в этих осадках  $\text{CaCO}_3$  колеблется от 15 до 60%, органического углерода в большинстве случаев от 1 до 3%, в отдельных случаях — до 4%. Согласно схеме распределения органического вещества по Н. М. Страхову и др. [225], его содержание в поверхностных осадках увеличивается от прибрежной зоны к центру моря.

Залегающие ниже современных осадков древнечерноморские отложения представлены глинистыми илами более темного серого цвета, состоящими из чередующихся глинистых и сапропелевых прослоев. Древнечерноморские осадки обогащены органическим веществом, особенно сапропелевые прослой, где его содержание в исследованных колонках достигает 12,4—13,7%  $\text{C}_{\text{орг}}$ . Содержание  $\text{CaCO}_3$  в древнечерноморских отложениях немного ниже, чем в современных (6—25%). Отмечены случаи полного отсутствия в колонках древнечерноморских осадков, когда вслед за современными сразу идут новейшие отложения, например в колонке 11, взятой на траверзе Ялты на глубине 215 м. Вероятно, это связано с наблюдаемыми на склонах оползнями осадков. В некоторых колонках, например 12 и 13, мощность древнечерноморских осадков мала, составляет всего соответственно 33 и 52 см (табл. 25).

Древнечерноморские осадки подстилаются новейшими отложениями, представляющими собой глинистые тонкодисперсные слабокарбонатные илы серовато-голубого цвета. Характерным признаком новейших отложений является низкое содержание органического углерода, выражающееся, в большинстве случаев, десятными долями процента. В осадках встречается гидротроилит в виде пятен и прослоев черного цвета. Внизу колонок были обнаружены прослой более грубых осадков алевритовой размерности. Найденная в новейших отложениях мелководных колонок фауна относится к более пресноводной, чем современная черноморская [224].

Результаты изучения окислительно-восстановительного потенциала и активной реакции, которые нам удалось впервые получить

Характеристика и содержание (%) некоторых компонентов в осадках Черного моря

Слой в колонке, см	Характеристика осадка	Влаж- ность	Сорг	CO <sub>2</sub> карб	Фракция механического состава			
					>0,1 мм	0,1— 0,05 мм	0,05— 0,01 мм	<0,01 мм
<i>нис «Академик С. Вавилов»</i>								
Станция 8, глубина 1920 м								
0—10	Ил глинисто-известковый слоистый, со- временные отложения	—	1,72	9,04	—	—	—	—
236—247	Ил глинистый серый слоистый, примесь гид- ротроилита, новоевксинские отложения	—	0,88	7,86	—	—	—	—
515—525	То же	—	0,60	3,72	—	—	—	—
811—821	То же	—	0,70	7,71	—	—	—	—
Станция 10, глубина 1708 м								
20—30	Ил глинистый серый с прослоями, современ- ные отложения	40,6	0,87	2,72	0,4	4,8	27,2	67,6
90—100	Ил глинистый серый плотный, древнечерно- морские отложения	40,5	1,39	2,62	0,2	6,6	30,8	62,4
220—230	То же	40,1	0,91	3,14	0,3	11,1	31,1	57,5
310—320	То же	43,1	1,03	2,76	1,8	10,4	49,1	38,7
480—490	То же	36,8	0,75	4,92	1,3	2,8	24,7	72,2
595—605	Ил глинистый серый плотный пластичный, обогащенный гидротроилитом, новоевксин- ские отложения	32,7	0,79	7,46	0,3	1,3	16,3	82,1
710—721	Ил глинистый серый пластичный однород- ный, новоевксинские отложения	31,2	0,45	3,52	0,2	12,3	23,6	63,9

Таблица 25 (продолжение)

Слой в колонке, см	Характеристика осадка	Влаж- ность	Сорг	CO <sub>2</sub> карб	Фракция механического состава			
					>0,1 мм	0,1— 0,05 мм	0,05— 0,01 мм	<0,01 мм
Станция 11, глубина 215 м								
20—30	Ил глинистый серый плотный слоистый, запаха H <sub>2</sub> S, современные отложения	37,5	1,73	5,18	Следы	1,12	23,84	75,0
125—135	Ил глинистый серый с примесью гидротроилита и раковин, нововексинские отложения	—	0,48	8,20	—	—	—	—
202—211	То же	40,3	0,47	7,58	0,8	4,1	18,7	76,4
310—320	То же	24,7	0,53	7,82	0,2	2,1	19,7	78,0
440—450	То же	26,2	0,57	7,21	0,6	1,4	20,6	77,4
550—560	То же	27,0	0,51	7,80	0,6	2,0	20,0	77,4
650—660	То же	29,5	0,45	8,14	0,7	1,3	22,1	75,9
Станция 12, глубина 940 м								
0—15	Ил глинистый серый с прослоями ила белого и бурого цвета, современные отложения	74,5	3,99	23,82	Следы	Следы	17,25	82,75
333—364	Ил глинистый шоколадный с примесью гидротроилита, нововексинские отложения	—	0,48	2,24	—	—	—	—
560—590	Ил глинистый серый с зеленоватым оттенком с примесью гидротроилита, нововексинские отложения	49,0	0,57	3,30	1,0	1,8	14,1	83,1
880—916	То же	—	0,54	2,98	—	—	—	—
Станция 13, глубина 2122 м								
0—18	Ил известковый с прослоями глинистого серого ила, современные отложения	74,5	4,72	23,86	Следы	Следы	10,6	89,4
Станция 36, глубина 2170 м								
139—180	Ил глинистый светло-серый с мощными прослоями гидротроилита черного цвета, нововексинские отложения	48,0	1,02	16,20	Следы	0,19	26,2	73,7
400—430	Ил глинистый светло-серый с прослоями алеврита, нововексинские отложения	38,0	0,38	7,78	»	Следы	9,4	90,7
576—610	То же	33,5	—	—	»	0,2	13,1	86,8
753—780	То же	29,0	0,46	9,64	»	0,3	21,0	78,7
Станция 175, глубина 2157 м								
18—39,5	Ил глинистый серый, современные отложения	45,0	5,50	5,74	—	—	—	76,91
173—206,5	Ил алевритовый темно-серый, нововексинские отложения	23,5	0,38	4,36	—	—	—	14,51
301—308 348—361	Ил алевритовый серый, нововексинские отложения	27,0	0,64	4,81	—	—	—	12,19
24—45	Ил глинистый серый мягкий, современные отложения	67,4	3,00	—	—	—	—	—
80,5—105,5	Глина серая мягкая с включениями белого и темного цвета, современные отложения	60,0	2,00	—	—	—	—	—
182—203	Ил глинистый буровато-коричневый мягкий, древнечерноморские отложения	74,1	13,70	—	—	—	—	—
299—325	Глина темно-серая с примесью гидротроилита, нововексинские отложения	56,3	2,25	—	—	—	—	—
550—571	Глина серая с прослоями алеврита серого и оранжевого цветов	45,5	0,67	—	—	—	—	—
600—621	То же	37,4	0,51	—	—	—	—	—

Таблица 25 (окончание)

Слой в колонке, см	Характеристика осадка	Влаж- ность	Сорг	CO <sub>2</sub> карб	Фракции механического состава			
					>0,1 мм	0,1— 0,05 мм	0,05— 0,01 мм	<0,01 мм
Станция 179, глубина 1305 м								
5—38	Ил известковый, современные отложения	76,7	5,18	—	—	—	—	—
99—130	Ил глинистый светло-серый, новоевксинские отложения	59,3	1,03	—	—	—	—	—
219—237	Глина серо-голубая с включениями гидротроилита, новоевксинские отложения	46,1	0,50	—	—	—	—	—
477—493	Глина серая однородная, новоевксинские отложения	—	0,54	—	—	—	—	—
577—600	То же	30,9	0,42	—	—	—	—	—
748—768	То же	38,9	0,39	—	—	—	—	—
нис «Витязь»								
Станция 4745, глубина 1700 м								
10—20	Ил глинисто-известковый микрослоистый, современные отложения	64,8	—	—	0,44	0,29	13,93	85,34
198—220	Глина известковая серая с прослоями алеврита	50,0	—	—	0,35	2,96	16,59	80,09
360—380	Глина известковая серая с прослоями гидротроилита, новоевксинские отложения	47,0	—	—	Следы	0,33	10,48	89,19
620—635	То же	43,0	—	—	—	—	—	—
704—720	Глина желтовато-серая слабо-полосчатая плотная вязкая, новоевксинские отложения	—	—	—	0,13	0,65	23,17	76,05
1013—1030	То же, более темного цвета	37,5	—	—	Следы	0,91	27,27	71,82
1171—1192	То же, более светлого серого тона, новоевксинские отложения	41,2	—	—	»	0,40	5,38	94,22
Станция 4752, глубина 2216 м								
54—58	Глина серая, обогащенная органическим веществом древнечерноморские отложения	69,2	—	—	—	—	—	—
726—740	Глина серая с желтоватым оттенком с неявно выраженными темными прослоями, новоевксинские отложения	40,1	—	—	Следы	0,27	8,95	90,78

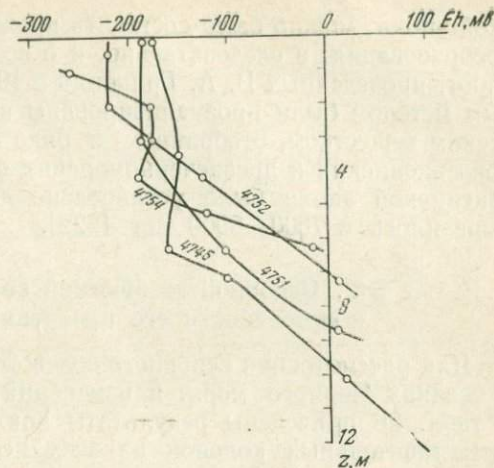


Рис. 7. Вертикальное распределение величин окислительно-восстановительного потенциала в осадках Черного моря

Цифры при кривых означают номера станций нис «Витязь»

до больших глубин (до 12 м), показали, что происходит постепенный переход отрицательных значений потенциала, присущих современным и древнечерноморским осадкам, к положительным величинам в глубоких слоях (ниже 7 м) новоевксинских отложений (рис. 7). Изменение знака потенциала согласуется с изменением характера отложений, а также с появлением или увеличением концентрации в них на этих глубинах окисного железа [226]. Положительные величины  $E_h$  в новоевксинских осадках служат доказательством того, что, в отличие от современного Черного моря, этот бассейн имел нормальный газовый режим и в нем отсутствовало сероводородное заражение [208]. Позже этот факт подтвердился данными о распределении изотопов серы в различных ее соединениях, которые дают возможность восстановить историю газового режима древних морей [222].

В изменении активной реакции ( $pH$ ) в толще осадков Черного моря имеется тенденция к понижению ее с глубиной, начиная с глубин ниже 3 м от поверхности дна. Таким образом, выдерживается наблюдаемая в большинстве случаев для осадков различных водоемов связь между величинами  $E_h$  и  $pH$ , отмечаемая и В. Г. Савичем [227].

Скорости осадкообразования в зависимости от условий менялись в различных местах моря. Так, по данным радиоуглеродного метода в колонке 171 (район Геленджика) скорость отложения осадков равна 12—13 см за 1000 лет, в колонке 176—30—40 см за 1000 лет [228]. В восточной части моря (район взятия колонки 10) скорость осадкообразования еще больше, что, видимо, связано с выносом р. Рион. Поскольку прямых определений скорости осадкообразования очень мало, можно было ориентировочно судить об их величинах в месте взятия колонки по косвенным данным. Так, зная глубину расположения слоя новоевксинских отложений и принимая приблизительно время конца новоевксинской и начала древнечерномор-

ской эпохи, можно было составить представление о скорости осадкообразования, а следовательно, и о возрасте осадков [41]. После работ, проведенных В. А. Гриненко в 1960 г., когда радиоуглеродным методом были проанализированы включения, богатые органическим веществом, отобранные в ряде колонок точно на границе новоевксинских и древнечерноморских осадков, время конца новоевксинской эпохи было установлено достаточно надежно и оно выразилось в 7500—8000 лет [222].

## § 2. Основной химический состав иловых вод и особенности его изменений по вертикали

Для рассмотрения основного солевого состава вод, заключенных в осадках Черного моря, и изменений его в процессе диагенеза в табл. 26 приведены результаты анализа иловых вод наиболее представительных колонок из всех исследованных и описанных нами ранее.

Состав иловой воды уже в самом верхнем слое осадков (до 0,5 м) в различных участках моря характеризуется большими колебаниями почти всех элементов. Наибольшие изменения наблюдаются для ингредиентов, связанных с процессами восстановления, а именно для сульфатов, щелочного резерва и содержания кальция, а также с процессом минерализации азотсодержащего органического вещества, в результате которого в иловой воде накапливается аммоний. По данным всех исследованных нами иловых вод [37, 41, 207, 209], эти изменения для верхнего слоя осадков лежат в пределах: для хлора — от 304 до 359 мг-экв/кг, для сульфатов — от 5,9 до 36,8 мг-экв/кг ( $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$  — от 0,026 до 0,140); для щелочного резерва — от 4,2 до 19,2 мг-экв/кг ( $\text{Alk}/\text{Cl}^-$  — от 0,025 до 0,117); кальция — от 6,6 до 18,2 мг-экв/кг ( $\text{Ca}^{2+}/\text{Cl}^-$  — от 0,011 до 0,029); аммония — от 0,03 до 4,2 мг-экв/кг ( $\text{NH}_4^+/\text{Cl}^-$  — от 0,0004 до 0,006).

Меньшие колебания наблюдаются для калия, натрия и магния: для К — от 5,0 до 8,3 мг-экв/кг ( $\text{K}^+/\text{Cl}^-$  — от 0,016 до 0,026), для натрия — от 260 до 310 мг-экв/кг ( $\text{Na}^+/\text{Cl}^-$  — от 0,541 до 0,562); для магния — от 46 до 71 мг-экв/кг ( $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$  — от 0,050 до 0,067). Концентрация брома в иловых водах поверхностного слоя осадков колеблется от нормальных величин до несколько пониженных ( $\text{Cl}^-/\text{Br}^-$  меняется от 291 до 314).

Преобразование иловых вод в верхних 1,5—3 м происходит в сторону образования хлоридно-щелочных, малосульфатных вод, в более глубоких слоях осадков формируются воды типа Cl — Na — Ca. Метаморфизация иловых вод в направлении образования хлоридно-щелочных вод происходит в результате тех же процессов, которые имеют место в иловых водах Охотского моря и были подробно рассмотрены выше. Сущность происходящих при этом явлений заключается в том, что процесс восстановления сульфатов приводит к понижению их концентрации, накоплению карбонатных и бикарбонатных ионов, повышению рН и осаждению части карбонатов

Изменение основного химического состава (мг-экв/кг) иловых вод в осадках Черного моря по вертикали

Слой в колонке, см	Вг-	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Alk	Сумма анионов	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Сумма катионов	S	Ca <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>
		Cl <sup>-</sup> Br <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> Cl <sup>-</sup>			Na <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup>	K <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup>		Ca <sup>2+</sup> Cl <sup>-</sup>	Mg <sup>2+</sup> Cl <sup>-</sup>		Cl <sup>-</sup>	Mg <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>
Станция 8 (нис «Академик С. Вавилов»), глубина 1920 м														
0—10	0,52	352	33,9	6,5	393	302	8,3	1,2	18,2	65	395	1,84	0,46	21
		300	0,130			0,558	0,026		0,029	0,063				
236—247	0,42	314	12,7	9,9	337	266	6,3	1,1	13,6	51	338	1,76	0,44	25
		301	0,055			0,550	0,022		0,025	0,056				
515—525	0,40	260	1,7	8,5	271	201	—	1,8	25,6	40	—	—	1,05	—
		286	0,009			0,502	—		0,056	0,052				
811—821	0,35	214	3,4	6,6	224	153	1,3	1,8	39,0	27	222	1,70	2,38	69
		271	0,022			0,467	0,007		0,104	0,044				
Станция 10, глубина 1708 м														
20—30	0,49	327	9,3	17,9	355	285	7,5	2,1	6,6	53	354	1,79	0,20	22
		297	0,038			0,556	0,025		0,011	0,056				
90—100	0,47	319	5,9	18,3	344	276	6,5	3,3	4,7	52	343	1,78	0,15	25
		300	0,025			0,562	0,022		0,008	0,056				
220—230	0,45	299	5,1	18,4	323	260	5,7	2,4	7,8	47	323	1,78	0,27	27
		294	0,023			0,564	0,021		0,015	0,054				
310—320	—	284	4,7	17,3	306	242	4,3	3,8	9,2	46	305	—	0,33	33
		—	0,022			0,555	0,017		0,018	0,055				
480—490	0,41	259	6,8	12,8	279	220	3,9	1,7	14,5	38	278	1,77	0,63	33
		276	0,036			0,552	0,017		0,032	0,050				
595—605	0,39	242	3,8	10,2	256	197	2,3	2,7	19,4	33	255	1,73	0,97	50
		275	0,021			0,528	0,015		0,045	0,047				
710—721	0,36	224	4,6	9,4	238	181	2,0	3,4	21,2	30	238	1,74	1,16	53
		276	0,028			0,525	0,010		0,054	0,046				

Таблица 26 (продолжение)

Слой в колонке, см	Br <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Alk	Сумма анионов	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Сумма катионов	S Cl <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>
		Cl <sup>-</sup> Br <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> Cl <sup>-</sup>			Na <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup>	K <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup>		Ca <sup>2+</sup> Cl <sup>-</sup>	Mg <sup>2+</sup> Cl <sup>-</sup>			Ca <sup>2+</sup> Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup> K <sup>+</sup>
Станция 11, глубина 215 м														
20—30	0,49	328 296	30,4 0,125	4,8	364	282 0,555	6,9 0,023	0,5	17,2 0,030	57 0,060	364	—	0,50	24
125—135	0,49	349 289	19,9 0,085	2,7	342	266 0,542	5,6 0,049	1,7	16,1 0,029	53 0,057	342	1,75	0,50	28
202—211	0,46	340 301	15,2 0,067	4,1	330	261 0,548	5,0 0,018	2,0	16,4 0,030	44 0,049	328	1,73	0,61	31
310—320	0,47	300 282	5,9 0,027	3,6	310	241 0,523	4,0 0,015	3,6	22,8 0,043	39 0,045	310	1,68	0,96	35
440—450	0,44	288 —	1,7 0,008	4,5	295	225 0,508	2,2 0,009	2,8	33,0 0,065	32 0,038	295	1,66	1,70	60
550—560	0,42	262 276	1,3 0,007	3,1	267	198 0,491	1,4 0,006	5,4	38,1 0,082	25 0,033	268	1,65	2,51	83
650—660	0,41	248 266	1,7 0,009	2,3	252	179 0,468	0,9 0,004	5,1	45,5 0,104	23 0,031	254	1,64	3,26	117
Станция 12, глубина 940 м														
0—15	0,52	343 294	30,0 0,119	6,2	—	294 0,558	7,7 0,025	—	10,7 0,018	63 0,063	375	1,78	0,28	22
333—364	0,50	281 —	3,0 0,014	—	—	218 0,505	3,0 0,012	—	25,4 0,051	50 0,062	296	1,64	0,84	43
560—590	0,39	248 283	2,6 0,014	—	—	182 0,476	1,6 0,007	—	37,2 0,085	—	—	—	—	—
880—916	0,32	197 270	2,6 0,018	—	—	130 0,427	Следы	—	43,0 0,124	26 0,046	199	—	2,73	—

Таблица 26 (продолжение)

Слой в колонке, см	Br <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Alk	Сумма анионов	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Сумма катионов	S Cl <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>
		Cl <sup>-</sup> Br <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> Cl <sup>-</sup>			Na <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup>	K <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup>		Ca <sup>2+</sup> Cl <sup>-</sup>	Mg <sup>2+</sup> Cl <sup>-</sup>			Ca <sup>2+</sup> Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup> K <sup>+</sup>
Станция 13, глубина 2122 м														
0—18	0,50	349 310	33,4 0,129	7,3	390	302 0,562	7,5 0,024	—	9,2 0,015	66 0,065	385	—	0,23	24
139—180	—	337 —	26,2 0,106	7,7	371	292 0,563	4,8 0,016	—	14,7 0,025	61 0,062	373	—	0,40	36
400—430	—	278 —	2,1 0,010	—	—	216 0,505	1,5 0,006	—	25,7 0,052	40 0,049	283	—	1,06	85
576—610	0,38	237 278	3,8 0,022	4,7	246	175 0,481	—	—	31,8 0,076	—	—	—	—	—
753—780	0,29	193 290	3,0 0,021	—	—	131 0,441	следы	—	39,7 0,117	27 0,048	198	—	2,43	—
Станция 36, глубина 2170 м														
18—39,5	0,51	329 290	12,3 0,050	14,6	356	275 0,540	4,9 0,016	0,7	12,3 0,022	62 0,065	355	1,78	0,33	33
173—206,5	0,51	302 266	4,2 0,019	16,4	323	242 0,518	3,6 0,013	0,8	13,4 0,025	62 0,070	322	1,74	0,36	39
301—308, 348—361	0,43	255 262	2,1 0,011	6,1	264	197 0,500	4,9 0,021	0,9	22,3 0,050	38 0,051	263	1,68	0,97	24
Станция 175, глубина 2157 м														
24—45	0,53	359 300	33,2 0,125	6,5	399	310 0,560	6,7 0,020	0,3	13,8 0,022	70 0,067	401	1,83	0,32	27
80,5— 105,5	0,52	349 297	42,0 0,165	10,6	402	— —	7,7 0,024	0,5	14,4 0,023	71 0,070	—	—	0,33	—

Слой в колонке, см	Br <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Alk	Сумма анионов	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Сумма катионов	S Cl <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>
		Cl <sup>-</sup> Br <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> Cl <sup>-</sup>			Na <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup>	K <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup>		Ca <sup>2+</sup> Cl <sup>-</sup>	Mg <sup>2+</sup> Cl <sup>-</sup>			Ca <sup>2+</sup> Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup> K <sup>+</sup>
182—203	0,47	336 318	24,4 0,099	8,8	370	282 0,544	6,7 0,022	1,1	13,8 0,023	68 0,069	372	1,81	0,33	25
299—325	0,49	324 293	19,1 0,080	10,9	354	272 0,544	7,6 0,026	0,6	12,4 0,022	62 0,066	355	1,80	0,33	21
550—571	0,42	275 287	3,4 0,017	8,9	288	215 0,510	3,3 0,013	1,3	25,7 0,053	44 0,055	289	1,70	0,96	38
600—621	0,42	259 276	2,1 0,011	7,0	269	196 0,491	2,5 0,010	1,4	30,4 0,066	41 0,054	271	1,69	1,22	46

## Станция 179, глубина 1305 м

5—38	0,50	357 314	36,8 0,140	5,9	400	307 0,559	5,9 0,018	0,2	14,9 0,024	71 0,067	399	1,83	0,34	30
99—130	0,52	348 296	20,1 0,078	8,1	377	288 0,537	5,8 0,018	0,8	13,5 0,022	67 0,066	375	1,76	0,33	29
219—237	0,45	319 316	3,8 0,016	4,0	327	257 0,524	4,4 0,015	0,6	15,3 0,027	52 0,056	329	1,66	0,48	34
477—493	0,43	272 283	6,7 0,036	5,1	284	199 0,475	3,6 0,015	0,9	38,3 0,080	40 0,051	282	1,69	1,58	32
577—600	0,40	251 280	2,9 0,016	5,3	260	179 0,462	1,0 0,004	1,2	43,0 0,097	36 0,049	260	1,67	1,96	105
748—768	0,36	242 279	2,1 0,012	3,0	247	167 0,450	0,7 0,003	—	46,8 0,110	33 0,047	248	1,64	2,34	140

Таблица 26 (окончание)

Слой в колонке, см	Br <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Alk	Сумма анионов	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Сумма катионов	S Cl <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>
		Cl <sup>-</sup> Br <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> Cl <sup>-</sup>			Na <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup>	K <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup>		Ca <sup>2+</sup> Cl <sup>-</sup>	Mg <sup>2+</sup> Cl <sup>-</sup>			Ca <sup>2+</sup> Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup> K <sup>+</sup>

## Станция 4745 (нис «Витязь»), глубина 1700 м

10—20	0,52	345 291	31,5 0,124	5,2	382	291 0,549	6,0 0,019	0,3	13,5 0,022	68 0,068	379	1,81	0,33	28
198—220	0,46	311 297	3,4 0,015	8,4	323	255 0,534	5,2 0,018	1,1	10,7 0,019	48 0,053	320	1,69	0,37	29
360—380	0,38	269 312	0,9 0,004	11,1	281	212 0,513	2,7 0,011	1,4	20,3 0,043	44 0,056	280	1,70	0,76	46
620—635	0,39	219 246	1,3 0,008	7,9	228	156 0,461	0,5 0,002	2,0	38,0 0,099	31 0,049	227	1,69	2,02	183
704—720	0,38	201 237	1,7 0,011	3,2	206	136 0,439	0,7 0,004	2,7	42,0 0,118	23 0,039	204	1,65	3,01	114
1013—1030	—	150*	1,3 0,012	3,4	155	—	—	—	44,1 0,166	21 0,040	—	—	3,47	—
1171—1192	—	128*	1,7 0,018	2,0	132	67 0,338	0,3 0,002	2,9	39,4 0,176	20 0,053	130	1,61	3,25	132

## Станция 4752, глубина 2216 м

54—58	0,49	341 306	31,2 0,124	6,1	378	293 0,559	6,0 0,019	0,5	13,5 0,022	64 0,064	377	1,82	0,35	29
726—740	0,37	215 259	2,6 0,016	2,8	221	153 0,458	0,6 0,003	1,1	33,0 0,087	31 0,050	219	1,65	1,75	150

\* Сумма галогенов.

кальция. Соосаждения  $MgCO_3$  вместе с  $CaCO_3$  в иловых водах Черного моря, по-видимому, не происходит, так как в результате обмена в эти воды поступает  $Ca^{2+}$ , и, в случае появления ионов  $HCO_3^-$  и  $CO_3^{2-}$ , из них будет осаждаться менее растворимое соединение, т. е.  $CaCO_3$ . Справедливость этих соображений подтверждается микроскопическим исследованием, проведенным по нашей просьбе И. А. Мурдмаа.

В качестве примера приводим результаты микроскопического просмотра фракций, выделенных при механическом анализе осадков колонки 11 (см. табл. 25). На зернах кварца, полевого шпата и дрюнита (15—20%) были отмечены тончайшие каемочки карбоната, по краям карбонат был несколько раскристаллизован, что указывало на его вторичное происхождение, т. е. связанное с осаждением из раствора.

Для определения, какой именно карбонат выпадает из раствора, была использована хромовосеребряная реакция (по Рухину [229], стр. 406). Исследуемые зерна погружали на 3—4 мин. в 10%-ный раствор  $AgNO_3$ , нагретый до 60—70° С, промывали дистиллированной водой и затем опускали на 1 мин. в раствор хромовокислого калия. При этом зерна кальцита должны покрываться ярким красновато-коричневым налетом, а зерна доломита не должны менять своей окраски. Исследуемые каемочки состояли из кальцита.

Косвенным доказательством выпадения карбоната кальция из раствора, как наименее растворимого соединения, может служить факт понижения против нормальных (1,80) отношений общей суммы ионов к хлору, что отмечается в исследованных иловых водах Черного моря. Расчеты<sup>1</sup> показывают, что осаждение  $CaCO_3$  из иловой воды, например, в колонке 11 вызовет понижение  $S/Cl^-$ .

Преобразование иловых вод в описанном направлении (в хлоридно-щелочные воды) наиболее четко выражено до глубины ~ 3 м от поверхности дна в колонках 1 и 4 (табл. 3, работы [37]) и в колонке 10 (см. табл. 26). На глубинах ниже 3 м в осадках колонок 4 и 10 начинается вторичное понижение величин щелочного резерва, повышение концентрации кальция, понижение содержания натрия и калия, т. е. намечается тенденция к превращению иловых вод в хлоридно-натрий-кальциевые. До слоя, где иловые воды именно типа  $Cl - Na - Ca$ , трубка в месте взятия колонки 10 не дошла. Наряду с рассмотренными выше колонками были встречены колонки осадков, в которых процесс формирования хлоридно-натрий-каль-

<sup>1</sup> В иловой воде колонки 11 (440—450 см) сульфатов содержится 1,7 мг-экв/кг. следовательно, восстановилось ~28,7 мг-экв/кг по сравнению с иловой водой верхнего слоя, где их было 30,4 мг-экв-кг. Таким образом, щелочной резерв должен повыситься на 28,7 мг-экв/кг и составить ~ 33,5 мг-экв/кг, а в действительности он равен 4,5 мг-экв. Следовательно, ~29 мг-экв/кг пошло на образование  $CaCO_3$ , осажденного из иловой воды. Тогда соответствующее понижение общей концентрации иловой воды должно быть на 1,42 г/кг, а в действительности оно составляет 1,40 г/кг (исходя из данных  $S/Cl^-$ , которое понижается от 1,82 до 1,66; см. табл. 26).

циевых вод начинается с самых верхних горизонтов. Так, в колонках 3, 6, 7 и 9 [37, табл. 3 и 5], а также в колонках 8 и 11 (см. табл. 26) накопление кальция начинается с самых верхних горизонтов, а, например, в колонках 12 и 13 — с глубины 1,5—2,0 м.

Особенно наглядно постепенный переход черноморских вод в воды типа  $\text{Cl} - \text{Na} - \text{Ca}$  прослеживается в колонках 11, 179 и 4745 (рис. 8). Как видно из данных табл. 26 и рис. 8, в иловых водах новоевксинских осадков ниже 3—4 м от поверхности дна происходит активное увеличение концентрации кальция и аммония и понижение содержания натрия, калия и магния. В иловых водах нижних слоев осадка содержатся воды типа  $\text{Cl} - \text{Na} - \text{Ca}$ . Они характеризуются малой минерализацией (порядка 15 г/кг); более высокой, по сравнению с магнием, концентрацией кальция; резкими сдвигами отношений элементов к хлору и особенно изменением отношений  $\text{Na}^+/\text{K}^+$  и  $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ .

Отношение  $\text{Na}^+/\text{K}^+$  в рассматриваемых колонках повышается от 24—30 в водах верхних слоев до 117—140 в хлоридно-натрий-кальциевых водах нижних слоев. Отношение  $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$  повышается соответственно от 0,33—0,50 до 2,34—3,26. Анионный состав воды представлен почти одним хлором, содержание сульфатов ничтожно (1,3—2,0 мг-экв/кг), щелочной резерв низкий (~ 2,3 мг-экв/кг). Характеристика иловых вод хлоридно-натрий-кальциевого типа приведена в табл. 27 и на рис. 9.

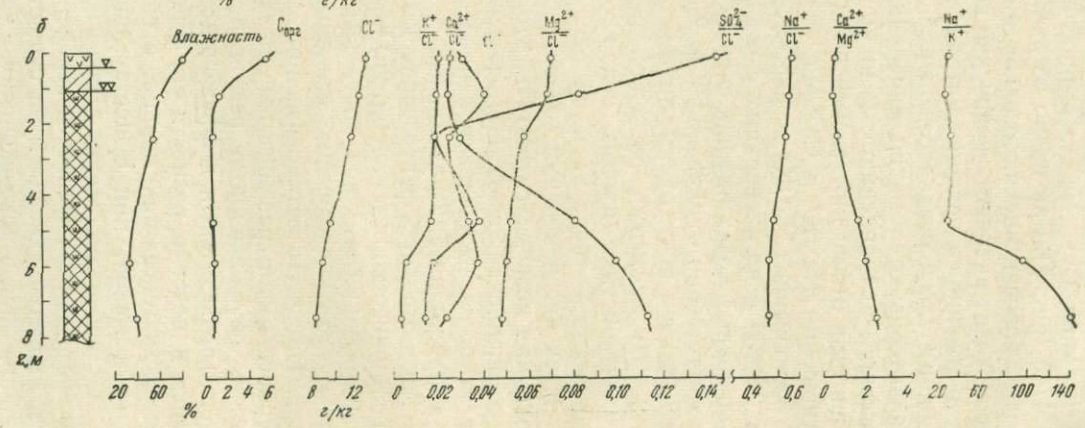
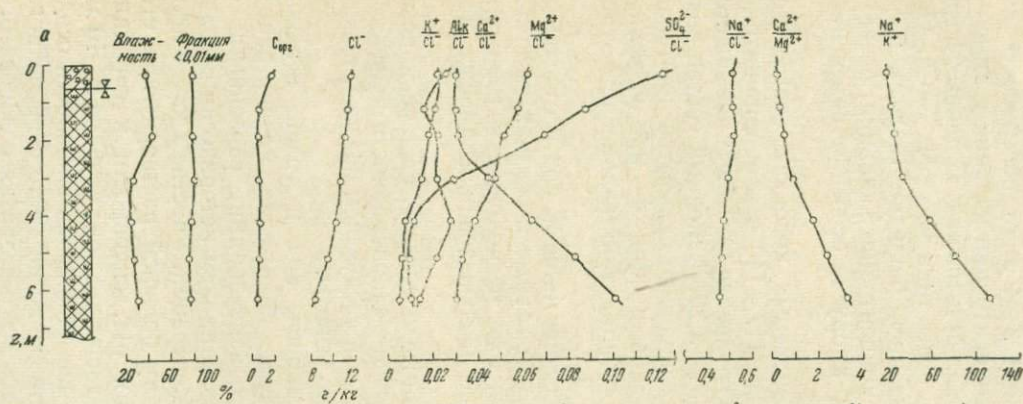
Изучение изменений солевого состава иловых вод в отдельных колонках позволяет отметить, что чем глубже в осадках залегают новоевксинские отложения, тем глубже расположен и горизонт, на котором заканчивается процесс преобразования иловых вод в хлоридно-натрий-кальциевые.

Рассмотренные фактические данные о солевом составе иловых вод Черного моря (см. табл. 26) и общие закономерности процессов формирования этих вод, обсуждаемые в следующем разделе, позволяют сделать следующие основные выводы.

1. Процессы метаморфизации иловых вод в толще осадков Черного моря развиваются на фоне понижения концентрации хлора, обусловленного реальными изменениями, связанными с прошлым бассейна и диффузией под влиянием исторически создавшейся в водоеме разности его концентраций. Участие хлора в процессах диагенеза минимально, в силу большой растворимости его солей и малой, при существующих рН, склонности к сорбции.

2. Низкое содержание хлора в иловых водах на глубине 8—10 м, где диффузия затрудняется вследствие понижения влажности осадков, является указанием на существование на месте современного Черного моря в новоевксинскую эпоху его развития солоноватого бассейна.

3. Измеренные величины окислительно-восстановительного потенциала в осадках позволили установить, что этот бассейн имел нормальный газовый режим и в нем отсутствовало сероводородное заражение.



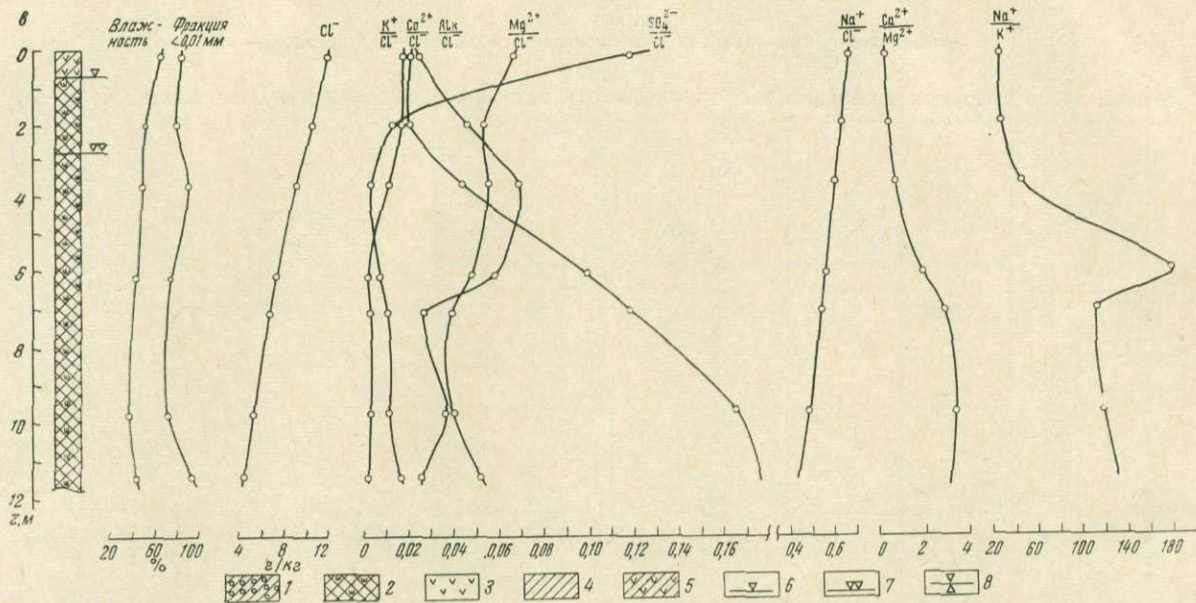


Рис. 8. Вертикальное распределение отношений основных элементов к хлору и отношений  $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Na}^{+}/\text{K}^{+}$  в иловых водах и характеристиках осадков Черного моря

*a* — в колонке 11; *b* — в колонке 179; *v* — в колонке 4745

1 — глинистый ил с  $\text{H}_2\text{S}$ , современные отложения; 2 — глинистый ил с примесью гидротроилита, новейшие отложения; 3 — известковый ил, современные отложения; 4 — глинистый ил, новейшие отложения; 5 — глинисто-известковый ил, современные отложения; 6 — граница современных и древнечерноморских отложений; 7 — граница древнечерноморских и новейших отложений; 8 — граница современных и новейших отложений

На рис. 8 б седьмая кривая слева —  $\frac{\text{Alk}}{\text{Cl}^-}$

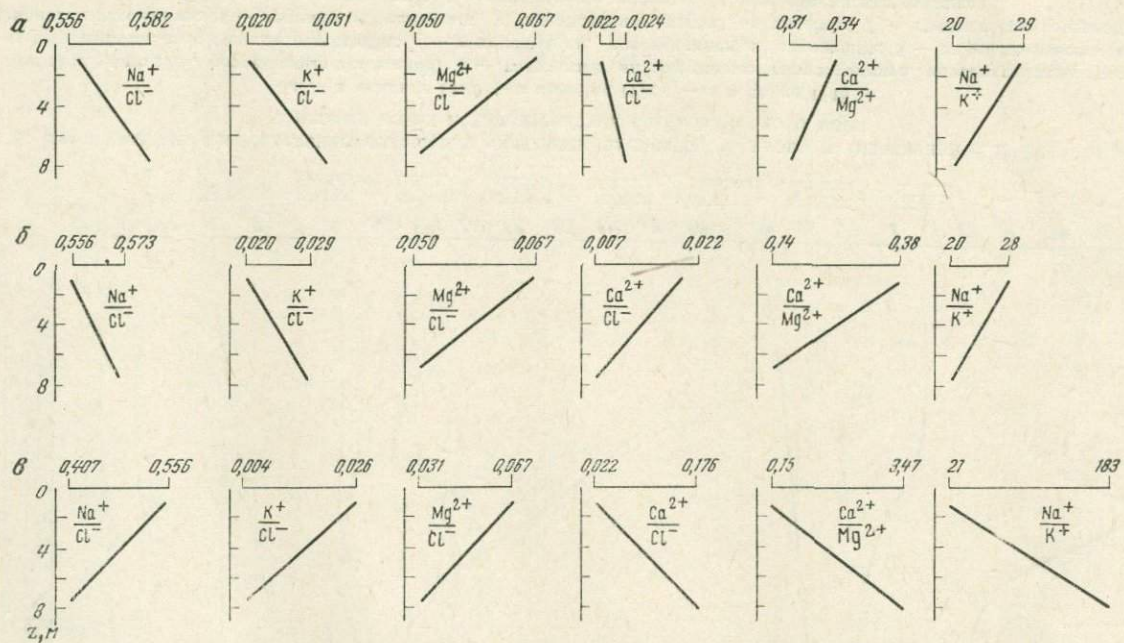


Рис. 9. Вертикальное (схематическое) изменение геохимических коэффициентов в иловых водах разных типов

*a* — морской; *б* — хлоридно-щелочной; *в* — хлоридно-натрий-кальциевый

Характеристика различных типов иловых вод, содержащихся в осадках разного типа

Характеристика химического состава иловых вод	Тип воды				
	«морской» Cl — Na — SO <sub>4</sub> — Mg			хлоридно-щелочной *	хлоридно-натрий-кальциевый *
	тип вмещающих осадков				
	океанические			морские	
	красные глины	известковые	глинистые	глинистые диатомовые, обогащенные органическим веществом	новоевксинские глины
Общая минерализация (г/кг)	35	35	35	35	15
$\frac{\text{Cl}^-}{\text{Br}^-}$	280—303	282—306	275—300	249	266
$\frac{\text{SO}_4^{2-}}{\text{Cl}^-}$	0,133—0,153	0,137—0,158	0,121—0,142	0,007	0,009
Alk (мг-экв/кг)	0,4—2,9	0,8—2,6	2,9—9,1	42,8	2,3
$\frac{\text{Na}^+}{\text{Cl}^-}$	0,553—0,570	0,560—0,581	0,561—0,574	0,559	0,468
$\frac{\text{K}^+}{\text{Cl}^-}$	0,022—0,031	0,020—0,030	0,024—0,028	0,022	0,004
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (мг/кг)	0,5—3,0	0,3—3,9	3,6	52,0	91,7
$\frac{\text{Ca}^{2+}}{\text{Cl}^-}$	0,019—0,023	0,017—0,024	0,019—0,022	0,014	0,104
$\frac{\text{Mg}^{2+}}{\text{Cl}^-}$	0,059—0,065	0,056—0,066	0,057—0,067	0,060	0,031
$\frac{\text{Na}^+}{\text{K}^+}$	18—28	19—29	20—23	26	117
$\frac{\text{Ca}^{2+}}{\text{Mg}^{2+}}$	0,30—0,36	0,27—0,38	0,30—0,35	0,23	3,26

\* Для иловых вод хлоридно-щелочных и хлоридно-натрий-кальциевых указаны величины максимальных значений.

4. Процесс восстановления сульфатов влечет за собой замену в иловой воде SO<sub>4</sub>-иона ионами HCO<sub>3</sub> и CO<sub>3</sub> и повышение pH. По мере накопления этих ионов и сдвига диссоциации в сторону образования карбонатных ионов из иловой воды осажается CaCO<sub>3</sub>, что приводит на этом этапе, приуроченном к верхней 2—3-метровой толще осадков, к понижению концентрации Ca<sup>2+</sup>.

5. Диффузия ионов, в том числе  $\text{Na}^+$  и  $\text{Mg}^{2+}$ , из иловых вод верхних слоев осадка, где их концентрация выше, в нижние слои приводит к вытеснению  $\text{Ca}^{2+}$  из поглощающего комплекса в иловую воду, где он и накапливается.

6. Поступивший в результате обмена  $\text{Ca}^{2+}$  понижает растворимость  $\text{CaCO}_3$  (действие одноименного иона), чем способствует дальнейшему осаждению  $\text{CaCO}_3$  и понижению щелочного резерва. Таким образом, в иловой воде сохраняется единственный анион  $\text{Cl}^-$ , являющийся противоионом  $\text{Ca}^{2+}$ , а иловые воды превращаются в воды типа  $\text{Cl} - \text{Na} - \text{Ca}$ .

Подводя итоги второму разделу, можно сделать следующее заключение.

В бедных органическим веществом глубоководных осадках основной площади дна Мирового океана восстановления сульфатов не происходит, процессы диффузии и обмена протекают крайне медленно. В силу этого иловые воды в течение сотен тысяч лет существенно не меняются. Медленно протекающие процессы подводного выветривания, сорбционные процессы, обеспеченные высокой степенью дисперсности океанических осадков, приводят лишь к некоторым изменениям в концентрациях элементов основного солевого состава иловой воды и накоплению микроэлементов, но существенного преобразования типа воды при этом не происходит (табл. 27).

В обогащенных органическим веществом осадках развивается процесс восстановления сульфатов, в результате которого изменяется весь основной солевой состав иловой воды и она преобразуется в хлоридно-щелочную, почти бессульфатную воду с пониженной концентрацией щелочноземельных металлов и высокой концентрацией аммония.

Если сульфатредукция происходит в богатых органическим веществом осадках морей, гидрохимический режим которых на протяжении геологической истории изменялся, в результате чего создались значительные градиенты концентраций, то возникает диффузия, вызывающая в свою очередь обменные процессы. Таким образом формируются почти бессульфатные хлоридно-натрий-кальциевые воды с полностью отличным от первоначально захороненной воды солевым составом. Основные характеристики этих вод приведены в табл. 27.

## ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ ОСНОВНОГО ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ИЛОВЫХ ВОД

### Глава VIII

#### ПРОЦЕССЫ МЕТАМОРФИЗАЦИИ ИЛОВЫХ ВОД

##### § 1. Редукция сульфатов в иловых водах в связи с распределением в осадках органического вещества

Рассмотренные ранее два существенно отличных от нормальной морской воды типа иловых вод образуются в результате главным образом широко распространенного в осадках процесса восстановления сульфатов. Этот процесс приводит не только к замене в солевом составе иловой воды сульфат-ионов анионами угольной кислоты, но и к дальнейшему преобразованию ее химического состава.

Сульфаты являются третьим по содержанию компонентом солевого состава морской воды. Сера в виде сульфатов, внесенная реками в моря, как это видно из табл. 6, составляет только одну треть всей серы, содержащейся в современной морской воде в виде иона  $\text{SO}_4^{2-}$ . Происхождение остальных двух третей связывается с выносом из глубинных зон Земли при вулканической деятельности и других процессах.

Морская и иловая вода при наблюдаемых максимальных концентрациях в ней сульфатов (в отсутствие процесса редукции сульфатов) по отношению к гипсу ими не насыщена. Исходя из экспериментальных данных В. М. Левченко [230], растворимость  $\text{CaSO}_4$  в растворе  $\text{NaCl}$  с концентрацией 15,78 и 47,36 г/л при  $25^\circ \text{C}$  равна 4,35 и 6,10 г/л, что соответствует содержанию сульфатов 3,05 и 4,30 г/л. Это примерно в 1,5—2 раза больше того количества, которое действительно содержится в черноморской и океанической воде.

Считалось, что сульфаты в морских осадках и, в частности, в осадках Черного моря целиком содержатся в воде, пропитывающей осадки [231]. Позднее Э. А. Остроумовым, И. И. Волковым и др. [219—221] было показано, что часть сульфатов в океанических и морских осадках находится и в твердой фазе, где они связаны с глинистым веществом или содержатся в карбонатном материале [156, 157, 221]. Так, в иловых водах глинистых осадков Тихого океана (красных глин) содержится от 75 до 100% всех сульфатов.

Находящиеся в твердой фазе осадков сульфаты (до 25%) связаны с глинистым веществом, вероятно, в виде сульфалюминиевых соединений типа двойных солей с калием [алунит —  $\text{KA}l_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ], с натрием [натроалунит —  $\text{NaAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ] и кальцием — [этри-

пгит —  $\text{Ca}_2\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_4 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ ], описанных А. Г. Бетехтиным [232]. Эти соединения образуются в процессе диагенеза из гидроксида алюминия и сульфатов иловой воды. Между сульфатами иловой воды и сульфатами, захваченными глинистым веществом, устанавливается равновесие, и в зависимости от условий сульфаты или переходят в иловую воду и коэффициент  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$  в ней повышается, или связываются в сульфоалюминаты и тогда коэффициент  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$  в равновесной иловой воде понижается.

В глубоководных известковых осадках океана до 65% сульфатов содержится в иловой воде, остальные находятся в твердой фазе и связаны с карбонатным материалом, который имеет в основном биогенное происхождение.

Между содержанием сульфатов и  $\text{CaCO}_3$  в осадках имеется прямая зависимость. В карбонатах, по данным А. П. Виноградова [205, 233], в различного вида кораллах содержится от 0,06 до 5,43% сульфатов, в створках разных раковин — от 0,17 до 8,37% (на зольный остаток). Как показали исследования Э. А. Остроумова и И. И. Волкова [157], карбонатный материал осадков Тихого океана (обломки живых и мертвых кораллов, коралловый, глобигерининовый и птероподовый песок, обломки раковин многих видов моллюсков) содержал значительное количество сульфатов, составляющее в пересчете на  $\text{CaSO}_4$ , 0,225—1,483%.

Захороненный в осадках карбонатный материал с течением времени подвергается выщелачиванию и часть сульфатов, по-видимому, в виде  $\text{CaSO}_4$  переходит в иловую воду. В результате в иловой воде наблюдалось, как было показано выше (см. табл. 15 и 16), повышение концентрации сульфатов и отношения  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ .

В твердой фазе осадков Черного моря содержится еще 30—100% того количества сульфатов, которое находится в иловой воде. Сульфаты поступают в Черное море со взвесью как биогенного происхождения, в виде обломков раковин, так и терригенного, в составе карбонатного материала, сносимого в море в процессе разрушения карбонатных пород берегов. Однако сульфаты карбонатной взвеси, по-видимому, выщелачиваются по пути до дна и поступают в придонную, а не в иловую воду. Карбонат аутигенный — дрьойт, сульфатов не содержит. Связи между сульфатами и карбонатами в осадках Черного моря не наблюдается, здесь они связаны главным образом с глинистым веществом в виде сульфоалюминиевых соединений [221].

Поведение сульфатов иловых вод, как это следует из полученных нами данных, зависит от сложившихся в осадках физико-химических условий, связанных, в свою очередь, с распространением в них реакционноспособного органического вещества и других факторов. В иловых водах осадков океана, бедных органическим веществом, сульфаты с течением времени мало изменяются. Напротив, в осадках морских окраин, богатых легкоусвояемым органическим веществом, сульфаты иловой воды восстанавливаются до сероводорода,

который преобразуется затем в другие более устойчивые восстановленные соединения серы, например пирит.

По мере редукации сульфатов и понижения их концентрации в иловых водах нарушается равновесие, и часть сульфатов из твердой фазы переходит в иловую воду. В иловых водах поверхностных слоев расход сульфатов в процессе их восстановления может пополняться за счет диффузии сульфатов из придонных вод. Этот непрерывный процесс поступления и восстановления сульфатов в течение длительного времени приводит к накоплению в осадках новообразований — сульфидных минералов (гидротроилита и пирита), свободной и органически связанной серы, а также диагенетического кальцита, осаждающегося в ходе преобразования иловой воды.

В этой связи величины отношения  $SO_4^{2-}/Cl^-$  в иловых водах указывают на наличие сульфатредукции, но не отражают полностью ее интенсивность. Об интенсивности восстановления сульфатов можно судить по результатам исследования, выполненного с меченой серой  $S^{35}$  [234], и по данным анализа суммы производных сероводорода — гидротроилита, пирита, свободной и органически связанной серы [221]. Косвенное представление об интенсивности этого процесса дает характер преобразования основного солевого состава иловой воды.

Восстановление сульфатов рядом соединений, например водородом, метаном, глюкозой, как показали расчеты А. Д. Пельша [235], термодинамически вполне возможно, так как этот процесс сопровождается понижением свободной энергии. Однако все попытки добиться восстановления сульфатов упомянутыми и другими веществами при нормальной температуре не увенчались успехом. Как показали многочисленные опыты, в нормальных условиях эти процессы не протекают самостоятельно или идут очень медленно. Так, например, по данным П. П. Будникова [236], для того чтобы вызвать восстановление гипса метаном потребовалась температура  $900-1000^\circ C$ , молекулярным водородом —  $1000^\circ C$ . Следовательно, для самопроизвольного восстановления сульфатов, кроме обязательного термодинамического условия, необходима еще достаточная скорость течения процесса, что достигается с помощью катализаторов. Такие катализаторы имеют сульфатвосстанавливающие бактерии, осуществляющие восстановление сульфатов в природе в огромных масштабах.

Благодаря работам многих, главным образом советских ученых Н. Д. Зелинского и Е. М. Брусиловского [211], Б. Л. Исаченко [237], Л. И. Рубенчика [238, 239], С. И. Кузнецова [240] и др. считается общепризнанным, что образование сероводорода и сульфидов в различных природных объектах (водах, нефтях, морских илах) происходит в основном за счет восстановления сульфатов в результате жизнедеятельности сульфатвосстанавливающих бактерий. Процесс восстановления сульфатов бактериями осуществляется действием содержащегося в них фермента-гидрогеназы, которая

продолжает, вероятно, свое действие в более глубоких слоях осадка после гибели бактерий. Восстановление сульфатов в осадках происходит, по-видимому, не только за счет углерода органического вещества, но при участии энзима-гидрогеназы, и за счет молекулярного водорода, образующегося при разложении органического вещества [241—243].

Опыты А. Н. Бунеева и Л. К. Харитоновой [244] показали, что процесс восстановления сульфатов молекулярным водородом приводит к более резкому сдвигу рН в щелочную сторону. В опытах по восстановлению сульфатов молекулярным водородом рН возрастало с 6,9—7,0 до 8,3, и при этом происходило полное выпадение из раствора карбоната кальция.

Таким образом, при восстановлении сульфатов иловых вод молекулярным водородом, в результате образования более щелочной среды, из них могли бы более интенсивно осаждаться карбонаты кальция. Однако образование  $H_2S$  в морских осадках за счет восстановления молекулярным водородом, как было установлено И. И. Волковым [245], незначительно.

Накопленный к настоящему времени большой материал, относящийся к различным водоемам, показывает, что наличие и интенсивность восстановления сульфатов только в определенном смысле зависит от количества содержащегося в осадках органического вещества. Эта зависимость проявляется, если сопоставлять бедные органическим веществом осадки пелагических районов океана, где процессы редукции сульфатов отсутствуют, и обогащенные им осадки морских окраин, впадин, котловин и желобов, а также осадки внутриконтинентальных морей, где восстановление сульфатов протекает с той или иной степенью интенсивности. При сравнении этих параметров для отдельных водоемов наблюдается или отсутствие связи между ними или наличие этой связи в самых общих чертах; при этом проявляется влияние качественного состава органического вещества.

Влияние количества органического вещества на развитие редукции сульфатов можно проследить на примере двух разных водоемов Охотского и Черного морей.

В Охотском море наибольшая концентрация органического вещества, как это следует из данных П. Л. Безрукова [246], наблюдается в осадках нижней части материкового склона и местами на материковой отмели. Концентрация его убывает не только по направлению к берегам симбатно с понижением тонкой фракции в осадках, но и по направлению к центральным частям моря, где распространены тонкие илы.

В обогащенных органическим веществом окраинных осадках Охотского моря наблюдается и наиболее интенсивная редукция сульфатов и особенно активное преобразование иловых вод в хлоридно-щелочные бессульфатные воды. Напротив, в осадках центральной, открытой части моря концентрация сульфатов в иловых водах сохраняется высокой, и воды мало изменяются.

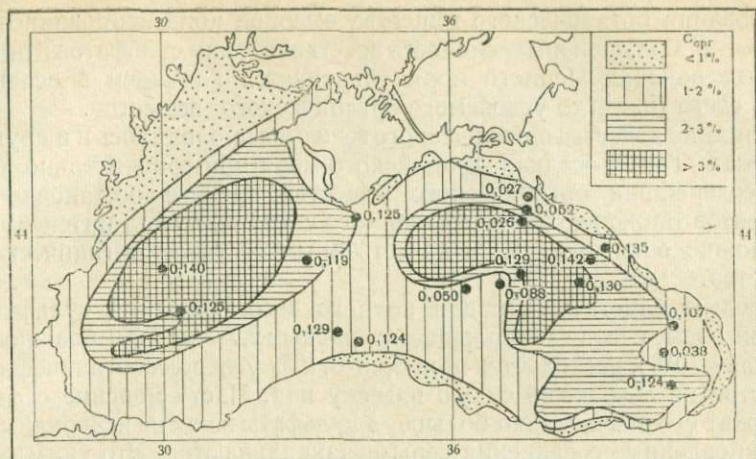


Рис. 10. Величина отношения  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$  в иловых водах поверхностного слоя осадков Черного моря на фоне распределения  $C_{\text{орг}}$  [247]

Если в Охотском море между количеством органического вещества и интенсивностью восстановления сульфатов в общих чертах наблюдается прямая зависимость, то в Черном море ее нет.

Концентрация органического вещества в осадках Черного моря как это следует из данных Н. М. Страхова и др. [225], увеличивается от берегов к центру моря и максимальна в халистатических зонах, что объясняется, с одной стороны, особенностью циркуляции вод, с другой — меньшим разбавлением органического вещества в наиболее удаленных от берегов участках дна минеральными частицами.

В то же время интенсивность восстановления сульфатов, как это было показано Ю. И. Сорокиным [234], наибольшая в прибрежных районах, где максимально население бактерий, и понижается к центру моря. В данном случае характер распределения величин отношения  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$  в иловых водах поверхностных осадков, нанесенных на карту распределения органического вещества [247], отражает действительную картину, т. е. отсутствие зависимости между количеством органического углерода и интенсивностью редукции сульфатов (рис. 10). Сульфаты в большей степени восстановлены и отношение  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$  имеет более низкие значения в прибрежных районах, несмотря на меньшее количество органического вещества. В западной халистатической зоне, несмотря на высокое содержание органического вещества в осадках, отношение  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$  не понижается (0,140), что, по-видимому, связано с устойчивым характером органического вещества, для которого, как отмечает Т. В. Дроздова и др. [248], здесь существуют благоприятные условия консервации и

образования органического вещества высокой конденсированности. Напротив, большая интенсивность восстановления сульфатов в прибрежных районах Черного моря объясняется наличием в осадках более свежего, легко усвояемого органического вещества.

Влияние качества органического вещества проявлялось и в других водоемах. Так, в осадках Аравийского моря при сравнительно низком содержании органического вещества процесс восстановления сульфатов (ниже верхнего окисленного слоя) проходил интенсивно, что можно объяснить лишь качественным составом органического вещества.

Следует заметить, что для полного восстановления сульфатов иловой воды, считая содержание их равным  $2,7 \text{ г/кг}$  (при влажности осадка  $\sim 70\%$ ), расходуется примерно  $0,16\%$  углерода органического вещества на абсолютно сухую навеску ила. Часто морские осадки содержат его значительно больше, а сульфаты в них не исчерпаны, и восстановленные соединения серы не накапливаются. Это указывает на то, что только часть органического вещества участвует в восстановлении сульфатов.

По А. И. Горской [249], современные осадки Черного моря, например, содержат от 36 до 70% С легко гидролизуемых веществ от всего  $S_{\text{орг}}$ , и лишь это легко гидролизуемое органическое вещество усваивается микроорганизмами.

Влияние качественного состава органического вещества на редукцию сульфатов отмечалось Э. А. Остроумовым [219, 250], И. И. Волковым [251] и О. В. Шишкиной [34, 37]. В связи с этим рассмотрим данные об исследовании органического вещества в осадках Черного моря, где к настоящему времени получено больше всего материала.

Некоторое представление об исходном органическом веществе дает величина отношения органического углерода к органическому азоту (C/N). По данным В. В. Вебера [252], отношение C/N в поверхностном слое осадков колеблется от 8,3 до 15,8; по данным Н. Д. Стариковой [253, 254] — от 8,4 до 17,7, в среднем 12. Такие высокие величины отношения C/N В. В. Вебер объясняет значительным разложением планктона — основного источника органического вещества глубоководных осадков Черного моря. В процессе разложения органического вещества в первую очередь минерализуются азотсодержащие его компоненты до конечного продукта — аммиака. Этим объясняется высокая концентрация аммония в иловых водах Черного моря.

Для рассмотрения представленных Н. Д. Стариковой [253, 254] результатов анализа органического вещества в осадках Черного моря на рис. 11 нами приведены изменения величин отношения C/N в поверхностном слое осадков на различных глубинах моря. Как следует из этого рисунка, величины C/N для мелководных осадков отличаются от C/N глубоководных только немного большим интервалом колебаний. В изменении C/N в осадках по вертикали, характеризующих метаморфизацию органического веще-

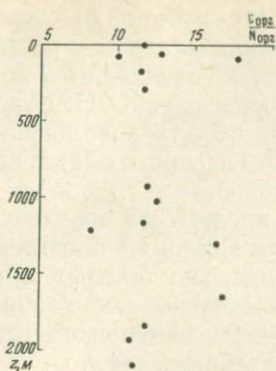


Рис. 11. Величина отношения  $C_{\text{орг}}/N_{\text{орг}}$  в поверхностных осадках Черного моря в зависимости от глубины моря [253]

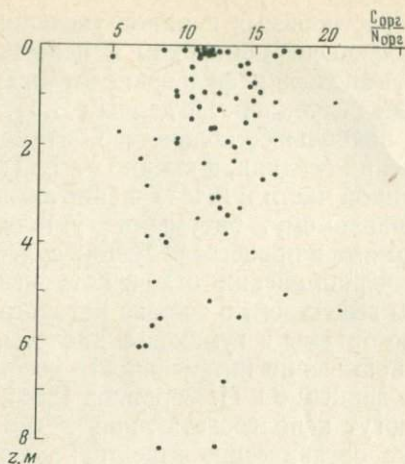


Рис. 12. Величина отношения  $C_{\text{орг}}/N_{\text{орг}}$  в осадках Черного моря в зависимости от глубины залегания слоя осадков [253]

ства со временем, как это следует из данных той же таблицы<sup>1</sup>, не наблюдается четкой закономерности. Если в колонках 27—29, 31 и 37 можно отметить повышение  $C/N$  с глубиной, то в колонках 38, 175, 179 и 193, напротив, понижение; в колонках 9, 15, 26, 176 и 194 — колебания этого отношения. В колонках 14, 28 и 192 наблюдаются близкие значения  $C/N$  по всей длине колонок.

Более общее представление о распределении  $C/N$  в осадках по вертикали дает рис. 12, из которого следует, что величина  $C/N$  в толще отложений, на глубине 2, 3, 4 и 5 м колеблется в тех же пределах, что и в поверхностном слое осадков. Более высокие величины  $C/N$  (20,6 и 26,5) отмечены только в двух пробах на глубине  $\sim 1$  м и в одной пробе (21,0) на глубине  $\sim 5$  м. В то же время на глубине  $\sim 8$  м в новоевксинских отложениях  $C/N$  равно 8,6 и 12,3<sup>2</sup>.

По данным И. М. Горьковой, Н. А. Душкиной и К. Н. Рябичевой [223], отличительной особенностью группового состава органического вещества черноморских осадков является высокое содержание в них битумов; 24—40% от абсолютного количества  $C_{\text{орг}}$  или 0,44—1,16% на абсолютно сухой осадок. Наибольшее количество битумов находится в древнечерноморских осадках. Другой особенностью органического вещества является большое количество прочно связанных с минеральной частью нерастворимых гуминов (44—60%). Содержа-

<sup>1</sup> Рис. 11 и 12 выполнены нами по данным Н. Д. Стариковой (табл. 2, [253]).

<sup>2</sup> По данным И. М. Горьковой и др. [223],  $C/N$  в новоевксинских осадках составляет 36,5.

ние нерастворимых гуминов увеличивается с глубиной от современных к древнечерноморским и новоевксинским осадкам, а растворимых гуминовых и фульвокислот (в сумме) колеблется от 7 до 20% и падает с глубиной. По данным В. Н. Флоровской и Ю. Н. Гурского [255], наибольшее количество битумов отмечено также в древнечерноморских осадках, а именно — 1,11% (от исходного ила), в хлороформенной части и 2,44% в спиртобензольной.

По-видимому, битумы и гуминовые кислоты не используются бактериями в процессе редуции сульфатов. Поэтому в иловых водах древнечерноморских отложений, исключительно богатых органическим веществом, в составе которого значительное место занимают именно битумы и гуминовые кислоты, не наблюдается соответствующего повышения интенсивности восстановления сульфатов.

По данным Ю. И. Сорокина [234], сульфатредуцирующие бактерии могут использовать лишь легко разлагающиеся, низкомолекулярные органические вещества: лактат, этанол, некоторые аминокислоты. Сложные органические соединения без предварительного разложения их сопутствующей микрофлорой недоступны этим бактериям. На малых глубинах в прибрежной зоне морей, где в осадки поступает свежее органическое вещество, низкомолекулярных соединений в нем, по-видимому, больше, чем в глубоководных осадках, где наиболее подвижная часть органического вещества успевает разложиться, проходя водную толщу. По данным Н. Д. Стариковой и Л. И. Коржиковой [256], наибольшее количество аминокислот содержится в поверхностном слое осадка, с глубиной содержание их падает. Количество аминокислот по данным этих авторов составляет 7—26% от общего количества органического азота в осадках.

Вертикальное распределение сульфатов в иловых водах толщи осадков можно проследить по данным табл. 26 и рис. 13, на котором показано распределение сульфатов, органического вещества и щелочного резерва в черноморских колонках 4 и 8. Как следует из приведенных данных, абсолютная концентрация сульфатов (в мг-экв/кг) и отношение  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$  закономерно понижаются с глубиной.

Отношение  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$  понижается от нормальных или даже несколько повышенных (0,142) значений в верхних слоях до низких в глубинных. В слое 287—310 см (колонка 4)  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$  равно 0,006, а в слое 710—738 см (колонка 12) — 0,003.

В распределении сульфатов с глубиной часто наблюдаются случаи, когда концентрация сульфатов и отношение  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ , понизившись до минимума, в последующих, более глубоких, слоях, снова немного повышается. Это повышение концентрации сульфатов, приуроченное к иловым водам новоевксинских отложений, где наблюдается окислительная обстановка и Eh имеют положительные значения (см. рис. 7), может быть вызвано как вторичным окислением сернистых соединений, что подтверждается данными изотопного состава [222], так и возможным выщелачиванием сульфатов из глинистых соединений.

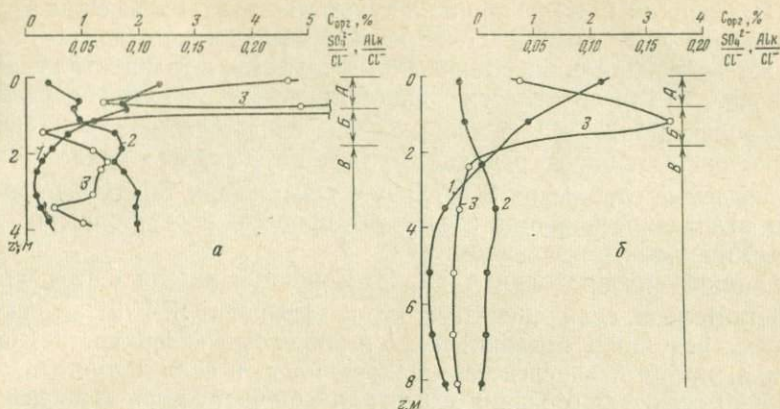


Рис. 13. Вертикальное изменение отношений  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$  (1) и  $\text{Alk}/\text{Cl}^-$  (2) в иловых водах и содержания  $C_{\text{орг}}$  (3) в осадках Черного моря

*a* — станция 4; *б* — станция 8. *A* — современные отложения; *B* — древнечерноморские отложения; *B* — нововексинские отложения

Характер кривых изменения  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$  и абсолютные величины содержания сульфатов (см. табл. 26) показывают, что редукция сульфатов в иловых водах протекает наиболее интенсивно в верхнем 2-, реже—3-метровом слое осадков, ниже интенсивность ее ослабляется и далее она затухает. Обычно глубже 3 м отношение  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$  имеет низкие и почти постоянные значения, только в самых нижних исследованных слоях оно снова немного повышается. Скорость осадкообразования в известной степени влияет на характер кривых изменения  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ .

Приведенные данные о распределении сульфатов и отношения  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$  в иловых водах Черного, Охотского, Аравийского морей и других водоемов показывают развитие процесса редукции сульфатов в толще осадков.

Современное течение процесса восстановления сульфатов и образования сероводорода в толще осадков следует также из данных о распределении различных соединений серы в осадках Черного и других морей [157, 219, 250, 257].

В последние годы совсем другим методом, а именно методом изучения изотопного состава соединений серы, среди многих интересных фактов была также установлена в толще черноморских осадков и редукция сульфатов [222].

И. И. Волковым и М. Ф. Пилипчуком [258] было отмечено несоответствие между всеми этими геохимическими данными и данными микробиологов [259—262], обнаруживших сульфатвосстанавливающие бактерии только в верхних, главным образом поверхностных, слоях осадков и полное их исчезновение на глубинах ~ 150 см.

Ю. И. Сорокин [234] обнаружил сульфатвосстанавливающие бактерии только в самом верхнем слое осадков Черного моря (до 5 см) и отрицает возможность восстановления сульфатов в толще отложений. В связи с этим он не согласен с нашим мнением о том, что распределение отношения  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$  в иловых водах свидетельствует о наличии современного процесса редукции сульфатов, а склонен полагать, что наблюдаемые отношения  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$  в иловых водах толщи черноморских отложений являются следствием процесса восстановления, который имел место в прошлом.

С таким представлением Ю. И. Сорокина нельзя согласиться. Действительно, если он считает, что коэффициент  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$  отражает процесс редукции, имевший место в прошлом в поверхностном слое осадка, который впоследствии захоронился, и если допустить, что условия осадкообразования в центральной части моря за последние 8000 лет практически не изменились, то в иловых водах всей отложившейся за это время толщи осадков величины отношения  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$  должны были бы быть одинаковыми и равными современному отношению в иловой воде верхнего слоя осадка. В действительности этот коэффициент постепенно понижается от поверхности в глубь осадка. В морях типа Черного на распределение по вертикали  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$  может также оказывать влияние диффузия.

Но наличие современной сульфатредукции подтверждается и появлением в толще осадков свободного сероводорода, особенно в осадках мелководной части моря, где в придонной воде отсутствует сероводородное заражение. Основным источником сероводорода является бактериальное восстановление сульфатов. Другие источники (разложение белковых соединений, гидрирование свободной серы водородом, взаимодействие свободной серы с продуктами распада органического вещества) дают незначительные количества сероводорода [245].

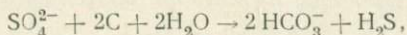
Биогенное происхождение сероводорода и сульфидов в толще осадков было установлено изотопным методом [222, 234, 263].

Часто в северо-западной части Тихого океана, Аравийского моря и других водоемов верхний слой осадков был окислен и в нем не происходило восстановления сульфатов. Коэффициент  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$  иловых вод был нормальным или даже повышенным. Глубже 1 м, а иногда и ниже появлялся свободный сероводород, а в иловых водах понижалась концентрация сульфатов и величин  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ . Далее вниз по колонке наблюдалась обычная для восстановленных осадков картина распределения соединений серы [196, 257, 264], а в иловых водах — понижение концентрации сульфатов и отношения  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$  [37, 169]. Все эти факты доказывают, что процесс восстановления сульфатов в толще осадков — процесс современный и биогенный. Осуществляется ли он живыми бактериями или, как предполагала М. А. Мессинева [242], ферментами — остается пока неясным.

## § 2. Процессы преобразования щелочного резерва и связанные с этим явления

Рассмотрим три случая преобразования щелочного резерва, типичных для иловых вод окраинных частей открытых морей, внутриконтинентальных морей и глубоководных районов океана: 1) при развитии процесса редукции сульфатов; 2) при развитии параллельно редукции сульфатов, процессов диффузии и обмена; 3) в отсутствие редукции сульфатов.

1. Редукция сульфатов и обеднение в результате нее иловых вод сульфатами играет решающую роль в перестройке всего солевого комплекса иловой воды. Прежде всего, как это следует из общего уравнения:



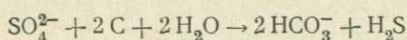
в результате восстановления сульфатов иловой воды в ней должен в эквивалентных количествах повышаться щелочной резерв, что действительно имеет место с учетом сопутствующих явлений (осаждение  $\text{CaCO}_3$ ) и было показано в наших прежних работах [32,35]. В них на примере иловых вод Охотского моря была также установлена природа щелочного резерва и связь его с другими компонентами солевого состава иловой воды. Последующие исследования иловых вод других водоемов и типов осадков подтвердили и расширили эти представления.

Под щелочным резервом природных вод и, в частности, морской воды принято понимать избыток суммы катионов сильных оснований (Na, K, Ca и Mg) над суммой анионов сильных кислот (Cl,  $\text{SO}_4$ , Br). Этот избыток оснований, соответствующий анионам слабых кислот (угольной, борной, фосфорной, кремневой, органическим) и гидроксильным ионам, создает в морской воде щелочную реакцию.

Как показали исследования Ваттенберга, Буха, Харвея, Грипенберг, В. М. Гортикова и Н. Ф. Соловьевой [265—268], щелочной резерв в морской воде обусловлен преимущественно наличием солей угольной кислоты и в очень небольшой степени — борной; содержание солей остальных слабых кислот настолько незначительно, что на величину щелочного резерва практически не влияет. Величина ( $\text{C}_{\text{OH}} - \text{C}_{\text{H}^+}$ ) при  $\text{pH} < 9$  также мала ( $10^{-5}$ ). Экспериментальное определение общего щелочного резерва и щелочного резерва, обусловленного анионами угольной кислоты, проведенное нами по методу В. М. Гортикова и Т. Б. Форш [269] для иловых вод Охотского моря, показало, что щелочной резерв на 95% обеспечен солями угольной кислоты [35]. В связи с этим в дальнейшем мы относили весь щелочной резерв к анионам угольной кислоты, допуская известную погрешность. Как показал Ваттенберг [267], величина щелочного резерва в морской воде (при постоянстве ее солевого состава) почти исключительно обуславливается процессами выпадения и растворения карбоната кальция, поэтому некоторые исследователи считают щелочной резерв величиной, пропорциональной количеству содержащегося в воде карбоната кальция.

Совершенно другое положение существует в иловых водах, где основной солевой состав воды существенно меняется. В процессе сульфатредукции щелочной резерв увеличивается в 10—20 и более раз, при этом увеличение сопровождается не повышением, а понижением содержания кальция.

В иловых водах в процессе восстановления сульфатов по реакции



молярная концентрация образующихся бикарбонатных ионов в 2 раза выше молярной концентрации сероводорода, при этом, в силу идущего гидролиза, происходит сдвиг рН среды в щелочную сторону. Исходя из существующего в растворе соотношения

$$\frac{a_{\text{H}^+} C_{\text{CO}_3^{2-}}}{C_{\text{HCO}_3^-}} = K_2',$$

при повышении концентрации  $\text{HCO}_3^-$  и понижении  $a_{\text{H}^+}$  должно происходить накопление в иловой воде карбонатных ионов. Когда концентрация ионов  $\text{CO}_3^{2-}$  достигает величины, при которой произведение концентрации  $\text{Ca}^{2+}$  на концентрацию  $\text{CO}_3^{2-}$  достигнет или превысит величину произведения растворимости для  $\text{CaCO}_3$ , т. е.  $C_{\text{Ca}^{2+}} C_{\text{CO}_3^{2-}} \geq L_{\text{CaCO}_3}$ , произойдет осаждение карбоната кальция.

Концентрация бикарбонатных ионов, кальция и активность водородных ионов связаны уравнением Ваттенберга:

$$\frac{C_{\text{Ca}^{2+}} C_{\text{HCO}_3^-}}{a_{\text{H}^+}} = K,$$

из которого следует, что если в процессе восстановления сульфатов концентрация ионов  $\text{HCO}_3^-$  увеличивается, а  $a_{\text{H}^+}$  уменьшается, то для сохранения равновесия концентрация ионов кальция в иловой воде должна понижаться.

Действительно, фактический материал, рассмотренный в гл. VI, находится в соответствии с этими рассуждениями.

На основании схемы процесса восстановления сульфатов щелочной резерв должен повыситься на ту же величину, на которую понизилось содержание сульфатов. Фактически (см. табл. 24) увеличение щелочного резерва в большинстве случаев меньше понижения сульфатов на величину, соответствующую убыли кальция (и магния), выпавших в осадок в виде карбонатов. Заметное понижение концентрации магния в иловых водах происходит, очевидно, в связи с участием его в образовании глинистых минералов и осаждения в виде  $\text{MgCO}_3$  совместно с  $\text{CaCO}_3$ . Из-за малого, в целом, количества  $\text{Mg}^{2+}$ , извлекаемого из иловой воды, определить степень участия магния в каждом из этих процессов пока не представляется возможным.

Зависимость относительного содержания сульфатов и щелочного резерва в исследованных иловых водах видна на рис. 14, а

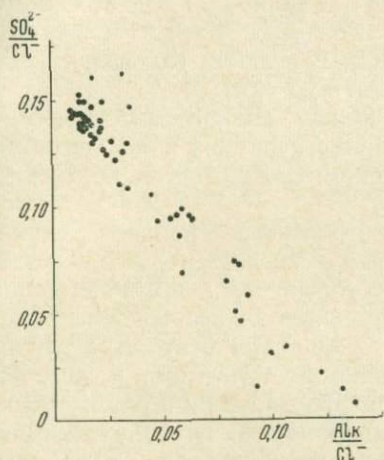


Рис. 14. Зависимость между отношениями  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$  и  $\text{Alk}/\text{Cl}^-$  в иловых водах

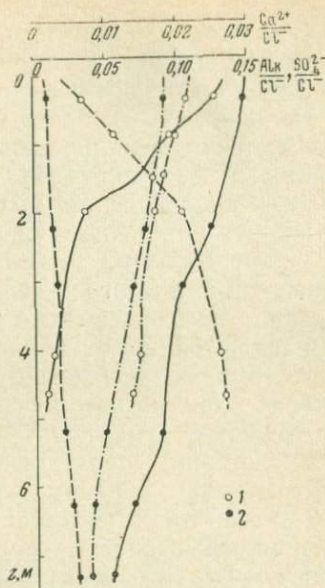


Рис. 15. Вертикальное изменение отношений  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$  (—),  $\text{Alk}/\text{Cl}^-$  (---) и  $\text{Ca}^{2+}/\text{Cl}^-$  (-·-·-) в иловых водах

1 — колонка 1780 из Охотского моря; 2 — колонка 4854 из Аравийского моря

взаимосвязь между изменением с глубиной количества сульфатов, щелочного резерва и кальция наиболее типична для случая преобразования вод в хлоридно-щелочные и хорошо прослеживается по кривым отношений этих компонентов к хлору на примере иловых вод Охотского и Аравийского морей (рис. 15).

Иловая вода, так же как и морская, является буферным раствором. К процессам, в результате которых рН иловой воды должен повышаться, относятся следующие: 1) восстановление сульфатов, при котором повышение рН более заметно в том случае, если в какой-то степени происходит восстановление сульфатов молекулярным водородом, а не только углеродом органических веществ; 2) поступление в иловую воду (в результате распада силикатного материала) сильных оснований — натрия, калия, кальция и магния; 3) поступление в иловую воду в процессе распада органического вещества слабого основания — аммиака. Понижение же рН вызывается поступлением в результате распада органического вещества двуокиси углерода, образующей слабую угольную кислоту, и поступлением слабых органических кислот<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Понижение рН в условиях окисленных осадков океана вызывается и действием двуокиси марганца, имеющей кислые свойства.

В результате развития всех этих процессов иловые воды имеют щелочную реакцию, а их рН, как это следует из табл. 24, с глубиной в осадках Охотского моря повышается от 7,8 до 8,3.

По данным С. В. Бруевича [13], в исследованных колонках осадков Охотского моря рН повышается с глубиной с 7,6 до 8,3—8,5. По данным Э. А. Остроумова [250], в осадках Курило-Камчатского желоба повышение рН было до 8,3. В осадках Калифорнийского залива рН по колонкам увеличивается до 8,5 [23].

Таким образом, зависимость между количеством сульфатов, величиной щелочного резерва, активной реакцией и концентрацией кальция, обусловленная теоретическими положениями, подтверждается аналитическими данными.

2. Вторичное понижение щелочного резерва в процессе редукции сульфатов при развитии диффузии и обмена характерно для иловых вод водоемов, химический режим которых менялся в ходе геологической истории. Типичным представителем такого водоема является Черное море. В иловых водах верхней толщи осадков (до глубины ~ 3 м) при отсутствии или небольшом поступлении в иловые воды кальция наблюдались те же закономерности, что и в рассмотренном выше случае. Сульфаты в иловых водах на этих глубинах были почти исчерпаны, щелочной резерв повышен (см. табл. 26). В более глубоких слоях осадков закономерности распределения этих ингредиентов меняются в связи с параллельно идущим процессом обмена катионов, вызванным диффузией и оказывающим влияние на распределение щелочного резерва.

Причиной вторичного понижения и сохранения низких величин щелочного резерва в иловых водах, преобразующихся в хлоридно-натрий-кальциевые, в морях рассматриваемого типа, является поступление в иловые воды обменного кальция (см. гл. VII).

3. На основной площади дна глубоководной части Мирового океана распространены окисленные, бедные органическим веществом осадки, представленные глинистыми (красные глины) и известковыми илами, в меньшей степени — радиоляриевыми илами. Редукции сульфатов в этих осадках не происходит. Характерной особенностью иловых вод является их низкий щелочной резерв.

В большинстве исследованных нами иловых вод поверхностного слоя красных глин Тихого океана наблюдался щелочной резерв, более низкий, чем в воде бассейна. Средняя величина его (из 17 проб), по нашим данным, составляла 1,7 мг-экв/кг при колебаниях 0,4—2,7 мг-экв/кг (см. табл. 9) [35, 36, 42].

Величины щелочного резерва иловых вод ниже нормальных (нормальный щелочной резерв в водах бассейна ~ 2,3 мг-экв/кг) были отмечены в красных глинах и известковых илах С. В. Бруевичем и Е. Д. Зайцевой [15, 187] и О. К. Бордовским [165]. В иловых водах поверхностного слоя красных глин Атлантического океана средняя величина щелочного резерва также была понижена и равнялась 2,0 мг-экв/кг, при колебаниях 0,2—3,2 мг-экв/кг (см. табл. 10) [43]. В иловых водах поверхностного слоя красных глин и радиоляриевых

илов центральной части Индийского океана понижение щелочного резерва встречалось реже. Средняя его величина, по данным А. А. Железновой, а также О. К. Бордовского [167], была  $\sim 2,5$  мг-экв/кг.

Вертикальное распределение щелочного резерва в иловых водах красных глин Тихого и Атлантического океанов (см. табл. 12) и Индийского океана (см. табл. 13) показывает, что в его изменениях нет четкой закономерности. Для иловых вод Тихого океана щелочной резерв в большинстве случаев ниже нормального и колеблется с глубиной. В иловых водах Индийского океана также наблюдаются небольшие колебания с глубиной, но величины щелочного резерва несколько выше, чем в иловых водах Тихого океана, и в большинстве случаев близки к нормальным.

В целом для иловых вод красных глин характерны низкие величины щелочного резерва (в Тихом и Атлантическом океанах значительно ниже нормальных, а в Индийском океане — близкие к нормальным) и отсутствие систематических изменений щелочного резерва с глубиной в толще отложений.

Анализ причин понижения щелочного резерва был сделан С. В. Бруевичем в работе с Е. Д. Зайцевой [15]. Согласно данным С. В. Бруевича такая причина, как возможное осаждение  $\text{CaCO}_3$  в результате пересыщения иловой воды, при существующих параметрах не обеспечивала бы наблюдаемого понижения щелочного резерва. Появление анионов азотной кислоты, возможное в результате окисления аммония, переходящего в иловую воду при разложении органического вещества, могло понизить щелочной резерв только на  $0,35$  мг-экв/кг.

Низкий щелочной резерв иловых вод красных глин обусловлен, как считает С. В. Бруевич, кислотной природой двуокиси марганца, образующейся в результате окисления двухвалентного марганца, освобождающегося при выветривании терригенного и вулканического материала. Были установлены кислые свойства гидратированной двуокиси марганца ( $\text{H}_4\text{MnO}_3$ ) и ортомарганцевистой кислоты ( $\text{H}_4\text{MnO}_4$ ). [270, 271]. Опыты показали понижение щелочного резерва морской воды до низких величин и понижение ее активной реакции при действии гидратированной двуокиси марганца [272].

Низкие величины щелочного резерва характерны также и для иловых вод известковых осадков океана. Средняя величина щелочного резерва для иловых вод поверхностного слоя известковых осадков Тихого океана была равна  $2,1$  мг-экв/кг (см. табл. 14). В отдельных пробах иловых вод более глубоких слоев глобигериновых илов отмечались более низкие величины щелочного резерва, например  $1,4$  и  $0,9$  мг-экв/кг (см. табл. 16). В иловых водах поверхностных известковых осадков Атлантического океана средняя величина щелочного резерва была  $1,5$  мг-экв/кг (см. табл. 15). Выше отмечалось, что в результате выщелачивания карбонатного материала в иловые воды может переходить некоторое количество сульфатов.

Переход части сульфатов, связанных с ионами кальция, из карбонатного материала в иловую воду является, как нам представляется, одной из причин понижения щелочного резерва, так как происходит замена аниона слабой угольной кислоты анионом сильной серной кислоты. Действительно, кальций при растворении внесенного  $\text{CaSO}_4$  будет понижать растворимость  $\text{CaCO}_3$  и приводить к его осаждению. В результате в иловых водах должен понижаться щелочной резерв, концентрация кальция и возрастет содержание сульфатов, что в действительности и имеет место в ряде исследованных иловых вод, например в пробе из слоя 215—233 см в колонке 3918 ( $\text{Alk} = 0,9$  мг-экв/кг;  $\text{Ca}^{2+}/\text{Cl}^- = 0,017$ ;  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^- = 0,152$ ) (см. табл. 16). В этом случае осаждение вторичного, диагенетического кальцита также подтверждается микроскопически и было установлено в глобигериновых илах В. П. Пелиным [182].

Другой причиной понижения щелочного резерва в иловых водах известковых осадков, как считают некоторые авторы, является адсорбция карбонатных и бикарбонатных ионов коллоидными частицами ила и продуктами подводного выветривания [272].

Перестройка в процессе диагенеза всего солевого комплекса иловой воды, естественно, изменяет и щелочной резерв. Однако выявление причин, в конкретных, рассмотренных выше, случаях очень затрудняется тем, что величины щелочного резерва на порядок ниже величин концентрации сульфатов, калия и кальция и на два порядка ниже величин хлора, натрия и магния. Поэтому неизбежные аналитические ошибки в определении этих элементов близки или выходят за пределы величин изменения щелочного резерва.

### § 3. Общие закономерности распределения величин щелочного резерва и содержания аммония в иловых водах Мирового океана

Полученная информация о характере изменений щелочного резерва иловых вод при переходе от районов морских окраин к пелагическим областям океана, а также по широтному разрезу через три океана дает представление об общих закономерностях его распределения в иловых водах Мирового океана. Здесь же целесообразно привести данные о распределении и другого компонента солевого состава иловых вод, а именно аммония.

Щелочной резерв иловых вод в известной степени является показателем минерализации органического вещества, в связи с чем в общих чертах зависит от распределения последнего в осадках. Кроме этой общей зависимости, изменения величин щелочного резерва связаны с процессами диагенеза осадков. В восстановленных, обогащенных органическим веществом осадках окраинных морей, в осадках окраинных котловин и желобов щелочной резерв иловых вод поверхностного слоя осадков несколько повышен про-

тив нормального в морской воде. По вертикали он повышается в 10 и более раз (табл. 21 и 24). Главной причиной повышения щелочного резерва, как было показано выше, является широко развитый в такого рода осадках процесс восстановления сульфатов.

В окисленных, бедных органическим веществом осадках низких широт Мирового океана иловые воды поверхностного слоя осадков, как правило, имеют пониженный против нормального щелочной резерв. По вертикали в таких осадках щелочной резерв колеблется, но в большинстве случаев сохраняет низкие значения (см. табл. 12, 13, 16).

Низкие величины щелочного резерва обусловлены тонко проявляющимися в диагенезе процессами, связанными с характером осадков, которые оказываются, в частности, различными для красных глин в известковых илов. Малое количество органического вещества в устойчивых формах является причиной сохранения низких величин щелочного резерва.

Принимая во внимание огромные площади Мирового океана, занятые окисленными осадками, красными глинами и известковыми илами, для иловых вод пелагической части океана характерны именно пониженные величины щелочного резерва.

Другим, связанным с содержанием органического вещества в осадках и отражающим его минерализацию, компонентом солевого состава иловых вод является аммоний. Освобождающийся в процессе распада органического вещества аммоний распределяется примерно в равных долях между иловой водой и поглощающим комплексом осадка в виде обменного аммония [273]. Характер распределения аммония в иловых водах в общих чертах совпадает с характером распределения величины щелочного резерва. В иловых водах восстановленных осадков высоких широт содержание аммония составляет миллиграммы на литр (в то время как в морской воде  $\sim 0,01$  мг/л) и возрастает в 10 и более раз в глубь осадков. В иловых водах осадков низких широт, бедных органическим веществом, где отмечены и низкие величины щелочного резерва, концентрация аммония тоже низка и составляет от сотых до десятых долей миллиграмма на литр, реже  $\sim 1-2$  мг/л. В иловых водах этих осадков с глубиной концентрация аммония мало меняется. Часть аммония иловых вод окисленных осадков может окисляться до нитритов и нитратов [23, 187].

Для иллюстрации сказанного в табл. 28—30 показаны изменения рассматриваемых характеристик в иловых водах колонок, расположенных последовательно на широтном разрезе и на двух меридиональных.

Из табл. 28 видно, что иловые воды поверхностных осадков тропической зоны океанов характеризуются пониженными значениями рассматриваемых ингредиентов. По вертикали наблюдаются только их небольшие колебания при сохранении в большинстве случаев низких значений этих величин. Эти закономерности четко выражены в иловых водах Атлантического и Тихого и слабее в

**Распределение щелочного резерва (мг-экв/кг) и концентрации**

Глубина, см	Атлантический океан, нис «Михаил Ломоносов»								Индийский океан,			
	№ 467		№ 480		№ 1062		№ 1031		№ 4609		№ 4905	
	Alk	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Alk	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Alk	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Alk	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Alk	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Alk	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
50	3,2	0,3	2,2	3,1	0,2	—	1,1	—	2,1	0,3	2,8	0,07
100	2,7	0,1	1,5	1,8	1,4	—	1,6	—	1,8	0,9	2,6	0,04
200	2,8	0,6	—	—	0,7	—	0,8	—	1,8	0,9	—	—
300	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2,5	Her
400	—	—	—	—	—	—	—	—	3,2	1,0	2,6	Her
500	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2,5	0,08

\* Расположение станций см. рис. 2.

Индийском океане, что связано с неоднородным составом осадков, слагающих исследованные колонки Индийского океана.

Низкие величины щелочного резерва и содержания аммония в иловых водах тропической зоны, пересекающей три океана, находятся в соответствии с низким в этих широтах количеством

Таблица 29

**Меридиональное распределение щелочного резерва (мг-экв/кг) и концентрации аммония (мг/кг) в иловых водах поверхностных и донных осадков бассейна Тихого океана (в направлении с севера на юг)**

№ станции нис «Витязь»	Глубина в колонке, см									
	50		100		200		300		400	
	Alk	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Alk	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Alk	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Alk	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Alk	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>

*Охотское море*

1835	2,9	1,4	9,7	10,8	18,1	24,0	24,0	33,8	—	—
1817	2,7	1,6	6,7	5,9	18,0	19,3	—	—	—	—
1770	2,7	1,9	5,6	9,2	10,4	14,1	17,8	19,0	—	—
1720	2,7	1,7	2,7	3,1	4,0	3,5	4,4	4,6	4,9	2,0

*Тихий океан*

3231	2,3	2,9	2,2	3,7	5,7	6,0	4,0	6,0	—	—
3233	2,0	0,6	2,2	1,5	1,8	8,0	2,0	3,0	—	—
3685	2,1	0,9	0,8	1,4	1,1	1,1	1,4	0,9	1,3	0,9
3634	2,0	9,0	3,2	9,0	2,2	18,0	2,1	10,8	—	—
3984	1,2	1,8	0	2,2	—	—	—	—	—	—

## аммония (мг/кг) в иловых водах осадков тропической зоны океанов\*

ис «Витязь»		Тихий океан, ис «Витязь»									
№ 4599		№ 4011		№ 3634		№ 4325		№ 4311		№ 4269	
Alk	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Alk	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Alk	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Alk	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Alk	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Alk	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
2,3	0,08	0,7	1,5	2,0	9,0	1,8	0,9	1,6	1,4	1,4	1,6
2,2	0,5	1,2	1,3	3,2	9,0	2,4	2,3	1,1	1,2	2,3	1,6
—	—	1,0	1,4	2,2	18,0	1,5	2,2	2,2	1,2	1,3	1,3
1,6	0,2	1,3	1,8	2,1	10,8	1,9	1,1	1,8	1,5	2,1	1,7
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1,0	0,4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

органического вещества в осадках. Как известно, в водах пелагической части океана органическое вещество в основном создается в процессе фотосинтеза, аллохтонное органическое вещество в этой части Мирового океана составляет малую долю. Процесс минерализации отмершего органического вещества почти целиком заканчивается в толще вод океана и, согласно С. В. Бруевичу [143], в донные отложения переходит всего ~ 0,01% органического углерода первичной продукции<sup>1</sup>. Содержание органического вещества в поверхностных осадках рассматриваемых широт по данным Е. А. Романкевича, П. Л. Безрукова, А. П. Лисицына, Н. С. Скорняковой [275] составляет доли процента органического углерода.

В табл. 29 и 30 приведены изменения величин щелочного резерва и содержания аммония в иловых водах колоннок, расположенных по разрезу с севера на юг в Тихом и Атлантическом океанах.

В иловых водах поверхностных осадков, сравнительно обогащенных органическим веществом, морей высоких широт (Охотского, в меньшей степени Норвежского) наблюдаются повышенные величины щелочного резерва и концентрации аммония. Эти величины постепенно понижаются в направлении с севера на юг и в тропической зоне достигают низких значений. Еще более четко эти закономерности проявляются, если рассматривать изменения щелочного резерва и содержание аммония по вертикали в колонках. В высоких широтах, по мере разложения в осадках органического вещества, происходит обогащение иловых вод аммонием, концентрация которого возрастает более чем в 10 раз в Охотском море и несколько меньше в Норвежском. Величины щелочного резерва возрастают в несколько раз. По направлению к югу этот процесс

<sup>1</sup> По данным В. Г. Дацко [274] значительно больше.



затухает, и в тропической зоне в иловых водах по вертикали наблюдаются низкие значения щелочного резерва и концентрации аммония. Для иловых вод в пределах Тихого океана аналогичные закономерности меридионального распределения щелочного резерва и иона аммония были приведены также С. В. Бруевичем и Зайцевой [187].

Характер и направление изменений рассматриваемых ингредиентов в меридиональном направлении в Тихом океане находится в соответствии с данными Е. А. Романкевича [276] о постепенном понижении содержания органического вещества в осадках с севера, от Курило-Камчатского района, на юг, и данными В. Г. Богорова [277] об уменьшении биомассы планктона и бентоса в том же направлении. Понижение содержания органического вещества в осадках Атлантического океана в направлении с севера к тропической зоне отмечено Н. М. Вихренко [278].

Приведенные данные в целом дают представление об изменении ингредиентов, характеризующих метаморфизацию солевого состава иловых вод, в широтных и меридиональных направлениях как в поверхностном слое, так и в вертикальном разрезе осадков Мирового океана.

#### § 4. Общие закономерности распределения катионов в иловых водах океана

**Кальций и магний.** В поверхностных водах Земли наиболее высокое относительное содержание кальция отмечается в реках и озерах, что объясняется распространением известковых пород, обогащающих в процессе разрушения речные и озерные воды карбонатом кальция. В море его концентрация сравнительно невелика. Из всего сносимого в море кальция в морской воде остается в виде растворенных солей только 1,8% (см. табл. 6). Основная же масса кальция извлекается из морской воды живыми организмами для построения скелетов и раковин, и после смерти животных, вместе с их скелетами, в виде карбоната кальция увлекается в осадки. Карбонат кальция в морях осаждается главным образом биогенным путем. Как отмечает Н. М. Страхов [279], химическое осаждение играет незначительную роль и наблюдается только в прибрежной зоне тропических морей.

Содержание кальция в иловых водах как по поверхности, так и в вертикальном разрезе исследованной толщи всех основных типов океанических осадков (красных глин, радиоляриевых, известковых и глинистых илов) сохраняется практически постоянным. Отношение  $\text{Ca}^{2+}/\text{Cl}^-$  в большинстве случаев равно 0,022. Колебания величин  $\text{Ca}^{2+}/\text{Cl}^-$  не выходят за пределы 0,002—0,005<sup>1</sup> при точности метода  $\pm 0,001$ .

<sup>1</sup> Отмеченные нами случаи небольшого понижения относительной концентрации кальция  $\text{Ca}^{2+}/\text{Cl}^-$  (до 0,017) в иловых водах известковых осадков океана нашли объяснение, о чем было упомянуто выше (см. табл. 16).

Сравнительная устойчивость концентрации кальция в иловых водах как слабо восстановленных осадков северо-западной части Тихого океана, так и окисленных осадков пелагических областей океана может быть объяснена независимостью ионов кальция и карбонатов от величин окислительно-восстановительного потенциала [280]. Процессы подводного выветривания также, по-видимому, мало затрагивают кальцийсодержащие минералы<sup>1</sup>. Ионы кальция мало поляризуются, относительно устойчивы в алюмосиликатах (полевых шпатах, эпидоте и др.). Эти факторы могут определять постоянство содержания кальция в иловых водах океана.

Постоянство содержания кальция в иловых водах с глубиной в Атлантическом океане отмечают Сивер с сотр. [55] и Гарис и Пилкей [57].

В иловых водах, полученных при бурении по программе «Мохоп» на экспериментальной станции, расположенной близ острова Гваделупа в Тихом океане, Риттенбергом, Эмери и др. [54] наблюдалось почти постоянное содержание кальция до глубины ~ 100 м. Только глубже концентрация его немного повышалась.

Совсем по-другому ведет себя кальций в метаморфизированных иловых водах осадков, обогащенных органическим веществом. В этих осадках, как было показано выше, интенсивно развивается процесс восстановления сульфатов, в результате которого сильный анион  $\text{SO}_4^{2-}$  выводится из иловой воды, а в ней появляются бикарбонатные и карбонатные ионы и повышается рН, что приводит к сдвигу диссоциации в сторону накопления в иловой воде карбонатных ионов и последующему осаждению  $\text{CaCO}_3$ . В результате концентрация кальция в иловых водах с глубиной понижается, а в осадках при микроскопическом исследовании обнаруживается диагенетический  $\text{CaCO}_3$ . Развитие этих процессов наблюдалось в прибрежных осадках Охотского, Берингова, Аравийского и других морей и в осадках окраинных впадин и желобов.

Аналогичные явления происходят в иловых водах и осадках Калифорнийского залива, где, по данным Эмери и Риттенберга [23] и Бернера [281], интенсивно развивается редукция сульфатов, при этом рН повышается до 8,3. Следствием этого процесса должно быть осаждение  $\text{CaCO}_3$  и понижение концентрации кальция в иловой воде, что действительно имеет место и было аналитически установлено Сивером и др. [55]. Однако объяснить причину понижения концентрации кальция в иловых водах, как отмечают сами авторы, они не смогли. Это связано с тем, что эти авторы при анализе анионов ограничились только хлором. При таком анализе иловой воды сущность процессов, приводящих к изменениям ее состава, не может быть понята.

Изменение содержания кальция в другом направлении, а имен-

<sup>1</sup> В небольших количествах кальций, возможно, переходит в иловую воду из сульфоалюминатов, о чем было сказано выше.

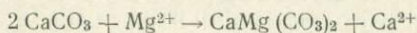
но накопление его в иловых водах хлоридно-натрий-кальциевого типа, наблюдалось в глубинных осадках Черного моря. Накопление кальция и преобразование всего состава иловой воды происходит в результате совокупности процессов, происходящих в осадках морей типа Черного, главным образом — редукции сульфатов, диффузии и обмена, частично уже рассмотренных, и частично обсуждаемых далее в настоящем разделе.

На характере распределения магния в земной коре сказывается его двойственная природа, которую отмечал еще А. Е. Ферсман [282]. С одной стороны, магний активно входит в решетки силикатов, с другой — в значительных количествах накапливается в морской воде, где среди катионов занимает следующее место после натрия. Однако из всего поступившего в море магния только 10% осталось в воде, остальной магний перешел в осадки в виде карбонатов и входит в состав глинистых минералов.

Осаждение магния из толщи морской воды в виде карбонатов происходит в основном биогенным путем в зонах усиленного фотосинтеза. Но процесс этот протекает гораздо слабее, чем осаждение карбоната кальция. Растворимость  $MgCO_3$  превышает растворимость  $CaCO_3$ , морская вода резко им не насыщена и поэтому химическое осаждение магния из морской воды исключается. Магний переходит в осадки в результате процессов сорбции, катионного обмена, он легко входит в решетки минералов совместно с железом, марганцем и никелем. Кроме того, как писал В. И. Вернадский [206], магний «играет большую роль в живом веществе». Он содержится в хлорофилле (до 2%), выполняя роль катализатора в процессе фотосинтеза, а также входит в состав белков и плазмы всех живых тел. После смерти живых организмов главная масса магния удерживается в их телах и переносится в осадки.

В иловых водах океана в большинстве случаев наблюдалось понижение концентрации магния как в поверхностном слое осадков, так и по вертикали, и понижение отношения  $Mg^{2+}/Cl^-$ , что отмечалось большинством авторов. Понижение концентрации магния может быть связано главным образом с извлечением его из иловой воды в процессе образования двух видов минералов — карбонатных и глинистых, например монтмориллонита.

В осадках океана не приходится ожидать осаждения из иловой воды  $MgCO_3$ , так как не происходит осаждения и менее растворимого  $CaCO_3$ . Прямое осаждение доломита также, по-видимому, не происходит, так как в случае его образования параллельно понижению отношения  $Mg^{2+}/Cl^-$  понижалось бы и отношение  $Ca^{2+}/Cl^-$ . Образование доломита в результате обмена с карбонатом кальция по реакции



должно сопровождаться не только повышением отношения  $Ca^{2+}/Mg^{2+}$ , но и повышением в иловой воде отношения  $Ca^{2+}/Cl^-$ , что, как следует из полученных данных, в основном не наблюдается.

Отсутствие преобразований в составе метастабильных карбонатов в иловых водах Атлантического океана в районе Бермудских островов отмечали Гарис и Пилкей [57]. Концентрация магния в иловых водах океана понижается в большей степени вследствие извлечения его при преобразовании глинистых минералов, составляющих в осадках океана основной минералогический фонд.

Как было показано З. Н. Горбуновой [172], в осадках Тихого океана содержится 30—40% коллоидной фракции, в глубоководных осадках — до 60%. В основном эту фракцию составляют глинистые минералы, а преобладающим глинистым минералом в осадках экваториальной части Тихого океана и в районах распространения вулканогенного пеплового материала является монтмориллонит.

Максимальное содержание монтмориллонита в осадках Тихого океана, как видно на схеме размещения монтмориллонита по М. А. Ратееву, З. Н. Горбуновой, А. П. Лисищину, Г. И. Носову [174], составляет 40—60% от суммы всех глинистых минералов во фракции  $< 0,001$  мм.

Если содержание  $MgO$  в монтмориллоните принять 5—6% [172], то расчеты при допущении, что весь извлеченный из иловой воды магний (исходя из понижения отношения  $Mg^{2+}/Cl^-$  с 0,067 до 0,056) используется на образование монтмориллонита, показывают, что он составит до 6% всего магния, содержащегося в монтмориллоните. Эти сугубо ориентировочные расчеты показывают, что четкая корреляция между распределением глинистых минералов и изменением содержания магния в иловых водах затруднительна<sup>1</sup>.

Однако если на схему распределения монтмориллонита во фракции  $< 0,001$  мм осадков Мирового океана [174] нанести величины отношения  $Mg^{2+}/Cl^-$  в иловых водах (в пределах Тихого океана), то наибольший «расход» магния, выраженный понижением отношения  $Mg^{2+}/Cl^-$ , приходится на области максимальных концентраций монтмориллонита (40—60%), приуроченные к юго-западному району океана (о. Новая Гвинея), и область повышенного его содержания (20—40%), прилегающую к Камчатке (рис. 16). В этих районах активного подводного вулканизма при скоплении пеплового материала процесс аутигенного образования монтмориллонита, судя по данным анализа иловых вод, проявляется наиболее ясно.

В метаморфизованных иловых водах хлоридно-щелочных и хлоридно-натрий-кальциевых концентрация магния по вертикали понижалась. В иловых водах хлоридно-щелочного типа (Охотское море) это понижение происходит в результате осаждения  $MgCO_3$  совместно с  $CaCO_3$  и поглощения магния при образовании монтмориллонита. При метаморфизации иловых вод в хлоридно-натрий-

<sup>1</sup> Аналогичные расчеты, проведенные для калия, которым в большей степени, чем другие глинистые минералы, обогащены иллиты, показали еще меньшую возможность корреляции.



накопление которого составляет только 2,4% от общего его количества, поступающего в море в течение геологической истории Земли, в то время как для натрия эта величина достигает 62%. В процессе разделения натрия и калия, кроме отмеченной способности калия удерживаться глинистыми осадками, определенную роль играет также аккумулярование его в большей степени, чем натрия, морскими водорослями, что отмечается А. П. Виноградовым [233, 283, 284]. Интересные сравнения, сделанные М. Г. Вальяшко на основании данных А. П. Виноградова о количестве калия в живом веществе, показали, что десятые доли процента всего калия гидросферы содержатся в живом веществе [285].

В морских осадках в результате подводного выветривания первичных минералов катионы переходят в иловые воды. В процессе аутигенного минералообразования они извлекаются из иловой воды путем обмена на другие катионы, либо путем необратимой сорбции и вхождения в решетки новых минералов, либо, достигая предела насыщения путем осаждения. В зависимости от физико-химических условий одни процессы преобладают над другими. Состав иловой воды всегда есть результат этих противоположно направленных процессов, в ней фиксируется разность между приходом и расходом элементов. В иловых водах океана для натрия и калия в большинстве случаев «приход» больше «расхода» и коэффициенты  $\text{Na}^+/\text{Cl}^-$  и  $\text{K}^+/\text{Cl}^-$  выше, чем в морской воде; при этом калия накапливается больше, чем натрия и отношение  $\text{Na}^+/\text{K}^+$  понижается. Для магния, наоборот, «расход», как правило, больше «прихода» и коэффициент  $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$  понижается.

Концентрация натрия в иловых водах всех исследованных осадков немного повышена как в поверхностных слоях, так и в глубинных.

Основное повышение содержания натрия происходит в иловой воде поверхностного слоя осадка, ниже по вертикали, в ряде случаев наблюдается дальнейшее повышение, но четкой закономерности с глубиной не отмечается. Максимальное повышение концентрации натрия в иловых водах сдвигает отношение  $\text{Na}^+/\text{Cl}^-$  до 0,582 против 0,556 в морской воде нормального состава, что составляет ~ 5% (при точности метода не ниже 1%, или, по отношению к  $\text{Na}^+/\text{Cl}^-$ , около  $\pm 0,005$ ).

По данным Риттенберга, Эмери и др. [54], содержание натрия в иловых водах Тихого океана до глубины 170 м было близко к нормальному ( $\text{Na}^+/\text{Cl}^- \sim 0,56 \pm 0,03$ ) и колебалось в пределах ошибки пламенно-фотометрического метода, с помощью которого и был определен натрий. Гарис и Пилкей [57] получили почти постоянное и близкое к нормальному содержание натрия в исследованных иловых водах двух колонок Атлантического океана. Тем же методом (измерением активности иона натрия стеклянным электродом с натриевой функцией) были проведены определения натрия в иловых водах Севером и др. [55]. Эти авторы при большом разбросе данных получили в большинстве случаев пониженные, против нормаль-

ных, величины концентрации натрия и пониженные отношения  $\text{Na}^+/\text{Cl}^-$ , выходящие за пределы ошибки метода<sup>1</sup>.

Анализируя причины понижения концентраций натрия в иловых водах океана и не найдя им удовлетворительного объяснения, Сивер и др. [55] отнесли это за счет проявления морскими осадками свойств полупроницаемых мембран, т. е. проявления фильтрационного, или мембранного эффекта.

Таким образом, этим эффектом объяснялось понижение концентрации натрия, эквивалентное, как считали авторы, изменению концентрации хлора. Однако вычисленные коэффициенты  $\text{Na}^+/\text{Cl}^-$  показали нарушение эквивалентности, а именно изменение концентрации натрия относительно хлора, при этом колебания величин  $\text{Na}^+/\text{Cl}^-$  были незакономерны и в ряде случаев отмечалось повышенные отношения  $\text{Na}^+/\text{Cl}^-$ .

Специальная экспериментальная проверка возникновения «фильтрационного» эффекта была сделана П. А. Крюковым [74], она показала отсутствие этого эффекта, о чем упомянуто при обсуждении методов исследования иловых вод в разделе первом. В работе Гариса и Пилкей [57] авторы, на основании полученных постоянных значений для концентрации натрия и коэффициентов  $\text{Na}^+/\text{Cl}^-$  отрицают влияние «фильтрационного» эффекта, и так же, как и мы, возможность изменений в иловых водах концентраций натрия и других катионов связывают с преобразованием минералов и диффузией ионов.

В то же время Сивер и др. [55], видя причину изменения концентрации натрия и хлора в иловых водах в проявлении «фильтрационного» эффекта, считают, что выделение иловых вод может осуществляться при давлениях не выше 200 *psi*. Более высокие давления, как считают авторы, приводят к усилению влияния этого эффекта, следствием чего явилось бы существенное изменение состава иловой воды.

Чтобы доказать несоответствие этой точки зрения действительности, в табл. 31 и 32 нами приведено сравнение результатов анализа иловых вод, полученных тремя группами авторов. Осадки, из которых отжимались иловые воды, были взяты всеми авторами практически из одних и тех же мест экваториальной Атлантики и района Бермудских островов (рис. 17). Данные показали следующее:

1. Отсутствие в иловых водах систематических понижений концентраций натрия, эквивалентных изменению концентрации хлора, указывает на отсутствие появления «мембранного» эффекта.

2. Состав иловых вод не изменяется в пределах давлений, применяемых для их выделения нами до 200 и 400  $\text{кг}/\text{см}^2$  и американскими исследователями до 200 *psi* ( $\sim 14 \text{ кг}/\text{см}^2$ ) [55, 56].

<sup>1</sup> Сивер и др. [55] отношения  $\text{Na}^+/\text{Cl}^-$  в таблицах не приводят, ограничиваясь рассмотрением абсолютных значений натрия и отношений  $\text{Na}^+/\text{K}^+$ . Коэффициенты  $\text{Na}^+/\text{Cl}^-$  вычислены нами по их данным для сравнения.

Относительный состав катионов иловых вод экваториальной части Атлантического океана по данным разных исследователей \*

Слой <sup>2*</sup> в колонке, см	Наши результаты [43]						Результаты <sup>3*</sup> Сивера, Бека и Бернера [55]					
	Na <sup>+</sup> /Cl <sup>-</sup>	K <sup>+</sup> /Cl <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup> /Cl <sup>-</sup>	Mg <sup>2+</sup> /Cl <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup> /K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup> /Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup> /Cl <sup>-</sup>	K <sup>+</sup> /Cl <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup> /Cl <sup>-</sup>	Mg <sup>2+</sup> /Cl <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup> /K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup> /Mg <sup>2+</sup>
Станция 480 (нис «Михаил Ломоносов»), глубина 4400 м							Станция А. Ч. 8, глубина 4965 м					
20—30	0,565	0,022	0,020	0,064	26	0,32	0,535	0,035	0,022	0,063	15 (?)	0,35
80—90	0,564	0,023	0,019	0,064	24	0,30	0,567	0,024	0,021	0,063	23	0,33
110—120	0,562	0,021	0,020	0,064	27	0,30	0,553	0,024	0,022	0,069	23	0,32
Станция 485, глубина 4800 м							Станция А. Ч. 6, глубина 5581 м					
20—40	0,563	0,021	0,020	0,065	26	0,31	0,570	0,025	0,022	0,066	23	0,33
125—150	0,564	0,022	0,020	0,063	26	0,33	0,575	0,022	0,022	0,066	26	0,33
230—250	0,564	0,020	0,020	0,064	28	0,31	0,576	0,022	0,022	0,066	27	0,33
320—370	0,562	0,020	0,020	0,064	28	0,32	0,570	0,023	0,022	0,066	25	0,34
410—470	0,563	0,022	0,020	0,064	26	0,32	0,585	0,023	0,022	0,066	26	0,33

\* Расположение станций см. рис. 17.

<sup>2\*</sup> Указан интервал, в который входят слои, исследованные нами и Сивером и др. [55].<sup>3\*</sup> Расчеты коэффициентов Na<sup>+</sup>/Cl<sup>-</sup>, K<sup>+</sup>/Cl<sup>-</sup>, Ca<sup>2+</sup>/Cl<sup>-</sup>, Mg<sup>2+</sup>/Cl<sup>-</sup> для данных Сивера и др. сделаны нами для сравнения.

## Относительный состав катионов иловых вод Атлантического океана в районе Бермудских островов по данным разных исследователей \*

Слой в колонке, см	Cl <sup>-</sup> , г/кг	Na <sup>+</sup> /Cl <sup>-</sup>	K <sup>+</sup> /Cl <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup> /Cl <sup>-</sup>	Mg <sup>2+</sup> /Cl <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup> /K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup> /Mg <sup>2+</sup>	Автор
Станция 453 (нис «Михаил Ломоносов»), глубина 5160 м								
5—18	19,25	0,565	0,020	0,020	0,065	28	0,30	Шишкина, Быкова [43]
81—101	19,20	0,568	0,020	0,019	0,063	28	0,30	
160—181	19,15	0,569	0,020	0,020	0,062	29	0,33	
Станция 1 («Atlantis» — 278), глубина 4829 м								
45—82	19,35	0,560	0,023	0,021	0,067	24	0,32	Сивер и др. **[55]
350—370	20,09	0,544	0,022	0,022	0,065	24	0,34	
620—629	20,00	0,542	0,024	0,022	0,064	23	0,35	
Станция 2 («Atlantis» — 278), глубина 5041 м								
258—265	19,51	0,550	0,024	0,022	0,064	23	0,34	Сивер и др. [55]
455—460	19,39	0,555	0,024	0,020	0,065	23	0,30	
510—516	19,46	0,550	0,026	0,021	0,063	21	0,33	
Станция 3383, глубина 4920 м								
58—65	19,30	0,551	—	0,023	0,069	—	0,33	Гарис, Пилкей [57]
144—152	19,51	0,553	—	0,022	0,067	—	0,34	
432—440	19,36	0,563	—	0,023	0,069	—	0,33	
Станция 3386, глубина 4810 м								
86—94	19,24	0,552	—	0,022	0,065	—	0,34	Гарис, Пилкей [57]
173—180	19,11	0,548	—	0,022	0,065	—	0,35	
259—267	19,27	0,556	—	0,023	0,065	—	0,35	
403—411	19,17	0,551	—	0,023	0,066	—	0,35	
490—498	19,20	0,551	—	0,024	0,067	—	0,36	

\* Расположение станций см. рис. 17.

\*\* См. сноску \*\* к табл. 31.

3. Полученные тремя группами авторов данные о распределении катионов и хлора близки между собой, что исключает утверждаемую Сивером и др. [55] зависимость состава иловых вод от давлений значительно более высоких, чем указывают авторы в этой работе.

Полученные результаты показали, что направление, в котором изменяются в иловых водах концентрации хлора, калия, магния и кальция, совпадает у всех авторов.

Возвращаясь к вопросу о распределении в иловых водах натрия и подводя итог рассмотрению результатов собственных исследований, мы пришли к заключению о том, что в процессе медленного

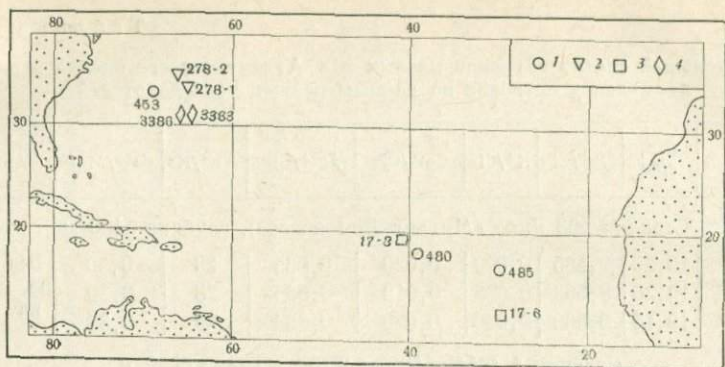


Рис. 17. Расположение станций судов «Михаил Ломоносов» [ 3 ] (1), «Atlantis» (2), «Chain» [55] (3) и станций исследователей Гариса и Пилкей [ 7 ] (4) (см. табл. 31 и 32)

выветривания минералов в условиях осадков океана и открытых районов окраинных морей происходит освобождение натрия, который накапливается в жидкой фазе осадка — иловой воде.

Содержание калия в иловых водах исследованных типов осадков океана и открытых морей в большинстве случаев выше его содержания в нормальной морской воде. Повышение концентрации калия, как и натрия, наблюдается уже в воде поверхностного слоя осадка, далее с глубиной его содержание часто возрастает, но четкой закономерности не наблюдается. Максимальное накопление калия в иловых водах достигает, по нашим данным, 35%, а по данным Сивера и др. [55] — 100% от содержания его в нормальной морской воде. Накопление калия в иловых водах свидетельствует о выветривании первичных минералов, главным образом, по-видимому, калиевых полевых шпатов, в которых, как, например, в ортоклазе, количество  $K_2O$  достигает 16,9% [232]. Относительно большее накопление калия по сравнению с натрием приводит к понижению отношения  $Na^+/K^+$ .

Количественные сопоставления содержаний калия в жидкой и твердой фазах осадка в отдельных случаях не показательны, так как весь калий иловой воды в пересчете на сухой осадок составляет всего ~ 2% от общего его содержания в осадке (см. табл. 8), что лежит в пределах точности определения этого элемента.

В процессе выветривания полевые шпаты и другие первичные силикатные минералы разрушаются, и иловые воды обогащаются калием, натрием и кремнием. Низкая растворимость соединений кремния приводит к тому, что он не накапливается в иловых водах в количествах, соизмеримых с количеством даже калия.

Содержание и распределение кремния в иловых водах определяется количеством диатомового планктона в осадках и растворимостью силикатного материала. Равновесная растворимость  $SiO_2$  в морской воде при  $5^\circ C$  около  $6 \text{ мг/кг}$  (~  $2,81 \text{ мгSi/кг}$ ), аморфного

кремнезема в 10 раз больше, около 60 мг/кг (~ 28 мгSi/кг) [55]. Самая высокая концентрация кремния в иловых водах океана наблюдалась в кремнистых осадках, а именно, в диатомовых илах Тихого океана — около 23 мгSi/кг (колонки 4000, 4003) и в радиоляриевых илах Индийского океана — около 24,5 мгSi/кг (колонка 5003). В иловых водах глинистых, известковых и промежуточных типов илов содержание кремния было ниже и колебалось от 5,2 до 19,4 мгSi/кг. Концентрация кремния в иловых водах по вертикали, по данным О. В. Шишкиной, колебалась в узких пределах. В иловых водах Атлантического океана, по данным Сивера и др. [55], концентрация SiO<sub>2</sub> изменялась большей частью от 20 до 50 мг/кг<sup>1</sup>, что составляет от 9,3 до 23 мгSi/кг, т. е. величин того же порядка, что и в иловых водах Тихого океана.

Таким образом, вследствие сравнительно низкой растворимости соединений кремния и относительно большего поглощения его по сравнению с калием при образовании аутигенных минералов (исходя из формул), кремний содержится в иловых водах некремнистых осадков в количествах на два порядка ниже количества калия (400—600 мг/кг), а в кремнистых примерно в 20 раз меньше, поэтому корреляция в распределении калия и кремния не наблюдается.

Часто данные о содержании в иловой воде калия используются для доказательства или опровержения возможности диагенетического образования в морских осадках иллита [177, 286]. При этом авторы предполагают понижение концентрации калия в иловых водах в результате его извлечения. Количественные сопоставления изменений концентрации калия в иловых водах и в иллите еще менее возможны, чем для калия в осадках, что видно из следующего примерного расчета. Количество калия в иллите в местах его максимального содержания в осадках, например Тихого океана, составляет 1,16% на сухой осадок<sup>2</sup>. Изменение концентрации калия в иловой воде происходит, в пересчете на абсолютно сухой осадок, на 0,02%, т. е. изменение в иловой воде калия по отношению к содержанию его в иллите составляет ~ 1,7%.

Таким образом, результаты анализа иловых вод океана показывают увеличение в них калия в процессе выветривания калиевых полевых шпатов, однако положительный баланс для калия не исключает возможности параллельного диагенетического образования иллита с извлечением калия из иловых вод в обмен на ионы гидроксония. Положительный баланс калия может рассматриваться

<sup>1</sup> В отдельных пробах иловых вод этими авторами было найдено ~38 мгSi/кг (81 мг/кгSiO<sub>2</sub>), т. е. количество, превышающее насыщение по отношению аморфного кремнезема, что авторы объясняли малым размером частиц диатомового планктона, могущих повысить его растворимость.

<sup>2</sup> Принимаем максимальное содержание иллита, по М. А. Ратееву, З. Н. Горбуновой, А. П. Лисицыну и Г. И. Носову [174], равным 60—80% (в среднем 70%) от суммы глинистых минералов во фракции <0,001 мм, среднее содержание фракции <0,001 мм около 50% и содержание K<sub>2</sub>O в иллите — 4% (или 3,32% K), по З. Н. Горбуновой [172].

только как указание на то, что в условиях океана процесс подводного выветривания, приводящий к накоплению калия, превалирует над другими процессами, в результате которых калий извлекается из иловой воды.

В иловых водах Черного моря, напротив, калий, как будет показано ниже, почти полностью извлекается из иловой воды в обменный комплекс и решетку глинистых минералов.

На основании анализа общих закономерностей накопления калия в водах поверхности Земли М. Г. Валяшко [285] выделяет два главных фактора, определяющих его распределение в зоне гипергенеза. Этими факторами являются повышенная адсорбция калия коллоидными минералами и потребность в калии живого вещества [282, 287—289].

В распределении калия в иловых водах различного типа намечаются, таким образом, два разных направления. В иловых водах восстановленных осадков при  $pH > 8$  происходит, в соответствии с отмеченными свойствами калия, сорбционное извлечение его из воды глинистым веществом. Этот процесс наблюдается в хлоридно-щелочных иловых водах Охотского моря и особенно в иловых водах Черного моря.

Окислительная обстановка, нейтральная или слабокислая реакция среды в иловых водах океана в большей степени способствуют процессам подводного выветривания первичных минералов, освобождению калия и накоплению его в этих водах со временем.

Сам факт изменения содержания катионов в иловых водах в целом показывает на существование процессов преобразования минералов осадка. Характер изменения того или иного катиона в иловых водах, может, в одних случаях, служить показателем только преобладания одного процесса над другим, в других — указывать на конкретный процесс образования тех или иных диагенетических минералов.

### **§ 5. Закономерности преобразования катионов в иловых водах внутриконтинентальных морей (на примере Черного моря)**

Все процессы метаморфизации иловых вод Черного моря происходят на фоне постепенного понижения по вертикали концентрации хлора, а также понижения общей минерализации, связанной как с понижением концентрации хлора, так и с преобразованием солевого состава воды. Низкие величины хлорности в иловых водах глубинных слоев осадков Черного моря подтверждают, как уже отмечалось, существование на месте современного моря в новоевксинскую эпоху его развития бассейна со значительно более низкой соленостью, порядка 8—9%, а возможно и ниже. Это следует из сходства фауны мелководных новоевксинских отложений с фауной современного Каспийского моря [226]. Такая же величина солености получается и аналитически, исходя из определения

хлорности иловой воды. Хлорность воды новоевксинских осадков, например в колонке 4745 (см. табл. 26), на глубине  $\sim 12$  м от поверхности дна, равна  $4,5^0/_{00}$ , что примерно соответствует солености  $\sim 8^0/_{00}$ .

Поступившие в новоевксинский бассейн около 8000 лет назад мраморноморские воды вызвали его осолонение. Заполнение бассейна этими, более солеными, водами происходило быстро, примерно за 100 лет [222]. Последующее распределение хлорности иловых вод современных, древнечерноморских и прилегающих к ним верхних слоев новоевксинских отложений, за исключением, конечно, возможных отклонений, вызванных физико-географическими причинами, является следствием главным образом диффузии ионов хлора, протекающей в результате создавшихся больших градиентов концентраций. О влиянии диффузии свидетельствуют как проведенные нами специальные модельные эксперименты и расчеты [290], результаты которых будут рассмотрены ниже, так и косвенные данные [41]. Участие хлора в процессах диагенеза минимально в силу большой растворимости его солей и малой склонности, при наблюдаемых величинах рН, к сорбции. Суждение о степени влияния диффузии на распределение других ионов иловой воды затрудняется вследствие параллельного участия этих ионов во многих других процессах, протекающих в морских осадках.

Наиболее характерной особенностью иловых вод глубинных горизонтов осадков Черного моря является накопление в них кальция, приводящее в образованию хлоридно-натрий-кальциевых вод. Формированию солевого состава этих вод, обязанному многим процессам, характерным именно для данных вод, предшествует редукция сульфатов и осаждение  $\text{CaCO}_3$ . В результате появляется иловая вода, в составе основных анионов которой остается практически один хлор (см. табл. 26). Это преобразование происходит в основном на глубине  $\sim 2-3$  м от поверхности дна. Далее, в более глубоких слоях осадков развиваются обменные процессы, вызванные диффузным поступлением ионов сверху, от более высоких концентраций, вниз. В ходе этих процессов нарушаются адсорбционные равновесия и изменяется весь катионный состав иловой воды.

Прежде чем перейти к анализу процесса обмена, приводящего к образованию хлоридно-натрий-кальциевых вод, рассмотрим два случая.

Во-первых, что в водах новоевксинского бассейна не было высоких концентраций  $\text{Ca}^{2+}$ . Представим себе, каким должен был бы быть состав воды этого бассейна, исходя из двух наиболее вероятных предположений:

а) новоевксинский бассейн имел соленость  $\sim 8^0/_{00}$  и его относительный состав был подобен океанскому;

б) новоевксинский бассейн имел ту же соленость ( $\sim 8^0/_{00}$ ), но его относительный состав был аналогичен составу современного Каспийского моря.

Принимая относительный состав воды океана по Лаймену и Флемингу [149] (см. табл. 7), а воды современного Каспийского моря по А. А. Мусиной (цит. по О. А. Алекину [291]) и пересчитав на соленость  $8^{\circ}/_{00}$  по соответствующим коэффициентам и отношениям  $S/Cl$ , получим предполагаемый состав воды новоевксинского бассейна для рассматриваемых вариантов А и Б:

Ион	Вариант А	Вариант Б
	$S \sim 8^{\circ}/_{00}; S/Cl \sim 1,80$	$S \sim 8^{\circ}/_{00}; S/Cl \sim 2,35$
$Na^+$	2,47	2,00
$K^+$	0,089	0,066
$Mg^{2+}$	0,298	0,229
$Ca^{2+}$	0,099	0,46
$Cl^-$	4,45	3,41
$SO_4^{2-}$	0,707	1,90
$HCO_3^- + CO_3^{2-}$	0,033	0,065
С у м м а	8,146	8,130

Вода современного Черного моря образовалась после заполнения новоевксинского бассейна водами Мраморного моря (с  $S = 35^{\circ}/_{00}$  и относительным составом, подобным океаническому); поэтому ее состав можно рассчитать по правилам смешения двух вод с известной соленостью до солености, равной современной черноморской ( $\sim 22^{\circ}/_{00}$ ). Проведенные расчеты в двух вариантах, когда мраморно-морские воды смешались с новоевксинскими, полученными по варианту А («океаническому»), и когда они смешались с водами новоевксинского бассейна, полученными по варианту Б («Каспийскому»), показали, что солевой состав черноморской воды, полученный по варианту А, ближе к воде современного Черного моря.

Эти расчеты и сопоставления сделаны главным образом с целью убедиться, что воды новоевксинского бассейна не могли иметь настолько высоких концентраций кальция, чтобы диффузия его вверх могла обеспечить наблюдаемое вертикальное распределение кальция в иловых водах. Даже в том случае, если первоначальные воды новоевксинского бассейна были бы подобны каспийским, что не подтвердилось, и тогда содержание в них кальция  $\sim 0,46$  г/л почти в 2 раза ниже его современных концентраций, обнаруженных в захороненных в новоевксинских осадках иловых водах (см. табл. 26).

Предположение о том, что воды новоевксинского бассейна могли быть типа  $Cl - Na - Ca$ , по-видимому, исключается, и в связи с тем, что случаи нахождения на поверхности Земли морских бассейнов с хлор-кальциевыми водами в четвертичное и даже третичное время в литературе неизвестны.

Рассмотрим теперь другой случай, когда переход кальция в иловые воды в результате растворения или выщелачивания его солей из твердой фазы осадка не происходит. В самом деле, если бы это происходило, то относительная минерализация иловой воды,

т. е.  $S/Cl$  по разрезу сверху вниз повышалась бы. На самом деле эта величина, как следует из табл. 26, понижается.

Действительно, при взаимодействии солей морской воды с карбонатами или силикатами пород образование растворимых кальциевых соединений невозможно, так как соответствующие реакции будут направлены в сторону образования малорастворимых соединений ( $CaCO_3$  и  $CaSiO_3$ ), выпадающих из раствора.

Таким образом, остается только одно возможное объяснение накопления кальция в иловых водах — это поступление его из поглощающего комплекса осадков в обмен на другие катионы иловой воды. Для анализа обратимся к рассмотрению фактического материала, приведенного в табл. 33.

При рассмотрении изменений остальных элементов солевого состава иловых вод по вертикали необходимо исключить общее явление понижения концентрации хлора и минерализации воды. Для этого в табл. 33 даны содержания  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $K^+$  в иловых водах, вычисленные при условии постоянного отношения их к хлору характерного для морской воды нормального состава (см. табл. 7). Эти величины сопоставлены с аналитически найденными количествами каждого катиона и рассматриваются с соответствующим знаком разности  $\Delta Na^+$ ,  $\Delta Ca^{2+}$ ,  $\Delta Mg^{2+}$ ,  $\Delta K^+$ . Такой прием дает возможность судить о фактическом, индивидуальном изменении каждого из рассматриваемых катионов. В противном случае истинная картина маскируется и может привести к неправильной оценке фактических данных, как это было сделано В. И. Лебедевым [292].

В табл. 33 представлены данные по четырем основным катионам для наиболее типичных колонок, начиная с горизонтов, где уже отчетливо проявляется преобразование вод морского типа в воды типа  $Cl - Na - Ca$ . Как следует из приведенных данных, прирост концентрации кальция ( $\Delta Ca^{2+}$ ) в большинстве случаев может быть обеспечен только понижением концентрации натрия. В иловых водах верхних слоев колонок вытеснение кальция из поглощающего комплекса осадков осуществляет и магний, как обладающий большей по сравнению с натрием энергией поглощения, что отмечается В. И. Лебедевым [292].

Но чем глубже в толщу отложений, тем все больше увеличиваются абсолютные величины  $\Delta Na^+$  и  $\Delta Ca^{2+}$ , и в самых нижних слоях первая становится даже больше второй (рис. 18, табл. 33). В то же время абсолютные величины  $\Delta Mg^{2+}$  и тем более  $\Delta K^+$  книзу колонок становятся все меньше и не могут обеспечить наблюдаемого увеличения концентрации кальция, что особенно видно в колонках 9, 175, 179 и 4745 (табл. 33).

Таким образом, полученный фактический материал показывает, что изменение катионного состава иловых вод в новоевксинских осадках происходит в результате вытеснения кальция из поглощающего комплекса главным образом натрием иловой воды. Этот процесс обеспечивается соответствующим сдвигом величины

Изменение концентраций катионов (мг-экв/кг) в иловых водах нижних слоев осадков при преобразовании вод в хлоридно-натрий-кальциевые

№ колонки	Слой в колонке, см	Cl <sup>-</sup> , г/кг	Содержание Na <sup>+</sup>			Содержание Ca <sup>2+</sup>			Содержание Mg <sup>2+</sup>			Содержание K <sup>+</sup>		
			вычисленное при условии постоянства	фактическое	Δ Na <sup>+</sup>	вычисленное при условии постоянства	фактическое	Δ Ca <sup>2+</sup>	вычисленное при условии постоянства	фактическое	Δ Mg <sup>2+</sup>	вычисленное при условии постоянства	фактическое	Δ K <sup>+</sup>
7	388—398	10,48	254	241	-13	11,5	29,3	17,8	58	44	-14	5,4	3,5	-1,9
	543—555	9,56	231	211	-20	10,5	33,2	22,7	53	40	-13	4,9	5,2	+0,3
8	515—525	9,22	223	201	-22	10,1	25,6	15,5	51	40	-11	4,7	—	—
	811—821	7,58	184	153	-31	8,3	39,0	30,7	42	27	-15	3,9	1,3	-2,6
9	288—298	9,49	229	209	-20	10,2	29,9	19,7	52	39	-13	4,8	2,8	-2,0
	400—410	9,06	218	193	-25	9,7	30,5	20,8	50	40	-10	4,6	2,3	-2,3
11	310—320	10,65	257	241	-16	11,5	22,8	11,3	59	39	-20	5,5	4,0	-1,5
	440—450	10,22	247	225	-22	11,0	33,0	22,0	56	32	-24	5,2	2,2	-3,0
	550—560	9,32	224	198	-26	10,1	38,1	28,0	51	25	-26	4,8	1,4	-3,4
	650—660	8,79	212	179	-33	9,5	45,5	36,0	48	23	-25	4,5	0,9	-3,6
12	560—590	8,81	214	182	-32	9,7	37,2	27,5	48	—	—	—	—	—
	880—916	7,0	169	130	-39	7,7	43,0	35,3	39	26	-13	3,6	Следы	-3,6
13	753—780	6,84	165	131	-34	7,5	39,7	32,2	38	27	-11	3,5	»	-3,5
36	301—308 348—361	9,05	219	197	-22	9,9	22,3	12,4	50	38	-12	4,6	4,9	+0,3
175	550—571	9,75	236	215	-21	10,7	25,7	15,0	54	44	-10	5,0	3,3	-1,7
	600—621	9,20	223	196	-27	10,1	30,4	20,3	51	41	-10	4,7	2,5	-2,2
179	477—493	9,66	234	199	-35	10,6	38,3	27,7	53	40	-13	5,0	3,6	-1,4
	577—600	8,92	216	179	-37	9,8	43,0	33,2	49	36	-13	4,6	1,0	-3,6
	748—768	8,58	207	167	-40	9,4	46,8	37,4	47	33	-14	4,4	0,7	-3,7
4745	620—635	7,76	187	155	-32	8,5	38,3	29,8	43	31	-12	4,0	0,5	-3,5
	704—720	7,14	172	136	-36	7,8	42,0	34,2	39	23	-16	3,7	0,7	-3,0
	1171—1192	4,55	111	67	-44	5,0	39,4	34,4	25	20	-5	2,3	0,3	-2,0

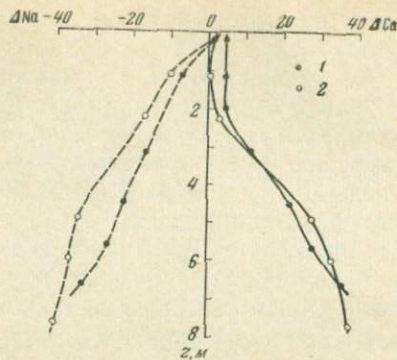


Рис. 18. Вертикальное изменение величин  $\Delta Ca$  (—) и  $\Delta Na$  (---) в иловых водах Черного моря

1 — колонка 11, 2 — колонка 179

$C_{Na^+}/Na^+/\sqrt{C_{Ca^{2+}}/Ca^{2+}}$ , определяющей, по А. Н. Бунееву [293], адсорбционное равновесие в растворах.

Для иловых вод верхних слоев осадка эта величина составляет  $\sim 100$ , в то время как для иловых вод новоевксинских осадков  $\sim 37^1$ . По А. Н. Бунееву, чем ниже в водах отношение  $C_{Na^+}/Na^+/\sqrt{C_{Ca^{2+}}/Ca^{2+}}$  и чем воды менее минерализованы, тем больше будет десорбция кальция и поглощение натрия. Таким образом, в случае диффузного проникновения натрия из иловых вод верхних слоев, содержащих его в более высоких концентрациях, вниз в иловые воды новоевксинских слоев, последние должны метаморфизироваться в направлении образования вод типа Cl — Na — Ca, что и происходит в действительности. На этот факт особенное внимание обращал Н. М. Страхов [226] при обсуждении работ [37, 41].

Образование вод типа Cl — Na — Ca в результате обмена кальция в основном<sup>2</sup> на натрий подтверждается как приведенными выше соображениями, определяющими адсорбционное равновесие, так и полученными фактическими данными (см. табл. 33). Это подтверждается также понижением по вертикали отношения суммарной концентрации солей иловой воды к хлору (S/Cl) (см. табл. 26). Действительно, замена в иловой воде натрия кальцием в силу

<sup>1</sup> Данные приведены для наиболее типичного случая преобразования иловой воды в воду типа Cl—Na—Ca в колонке 11 (слой 20—30 и 650—660 см) (см. табл. 26). Коэффициенты активности вычислены по формуле

$$\lg f = - \frac{Az^2 \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}}$$

Ионная сила ( $\mu$ ) определена по известной формуле

$$\mu = \frac{1}{2} (C_1 v_1^2 + C_2 v_2^2 + C_3 v_3^2 + \dots),$$

для иловой воды с минерализацией  $\sim 22$  и  $15$  г/л она равна соответственно 0,43 и 0,30. Коэффициенты активности одновалентных ионов оказались равными 0,65; двухвалентных — 0,2.

<sup>2</sup> В иловых водах верхних слоев осадка в обмене участвует также магний.

разности их атомных весов должна сопровождаться понижением величины  $S/Cl$ , в то время как при замене магния кальцием отношение  $S/Cl$  должно было бы возрасть<sup>1</sup>.

С целью изучения влияния диффузии на явление обменной адсорбции сделана попытка воспроизвести в лабораторных условиях диффузию при сохранении, по возможности, параметров изучаемой среды. Для этого были поставлены модельные опыты в условиях, имитирующих природные.

Две пробы илов (из Тихого океана и Черного моря) были помещены в цилиндры в контакте друг с другом. После экспозиции, длившейся 5 мес., из каждого образца были отжаты по три пробы иловых вод и в них определены  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  и сухой остаток. Полученные данные приведены в табл. 34.

До опыта абсолютные концентрации  $Cl^-$  и других ионов в тихоокеанской иловой воде были более чем в 2 раза выше по сравнению с черноморской. Сравнивая концентрации ионов в обоих образцах до и после опыта, видно, что концентрации  $Cl^-$  и  $SO_4^{2-}$  выравниваются во всех пробах и приближаются к среднему значению ( $Cl^-_{ср} = 16,2$  г/л;  $SO_4^{2-}_{ср} = 2,2$  г/л), при этом ионы  $SO_4^{2-}$  распределены равномерно относительно  $Cl^-$  ( $SO_4^{2-}/Cl^-$  равно 0,151—0,154). Небольшое увеличение  $SO_4^{2-}$  в иловых водах, которое составляет  $\sim 4,5$  мг-экв/л ( $SO_4^{2-}/Cl^- = 0,152$  против  $SO_4^{2-}/Cl^- = 0,135—0,140$ ), вызвано окислением сульфидных соединений во время опыта. Последнее не удалось, по-видимому, полностью предотвратить несмотря на принятые меры предосторожности, заключающиеся в том, что цилиндры перед помещением в них образцов были заполнены азотом и в дальнейшем в течение всего опыта были герметически закрыты.

В распределении  $Na^+$  и  $Ca^{2+}$  наблюдается совсем другая картина. В иловых водах тихоокеанского образца относительное содержание  $Na^+$  ( $Na^+/Cl^-$ ) повышено, а  $Ca^{2+}/(Ca^{2+}/Cl^-)$  — почти нормально, в то время как в черноморском образце наоборот:  $Na^+/Cl^-$  нормально, а  $Ca^{2+}/Cl^-$  повышено, то же, но в меньшей степени, относится и к  $Mg^{2+}/Cl^-$ .

Практически постоянное во всех пробах отношение сухого остатка к хлору показывает, что во время опыта не происходило заметного растворения солей из твердой фазы осадка и осаждения их из иловой воды. Немного повышенные величины  $S/Cl$  связаны с повышенной концентрацией  $SO_4^{2-}$ . Наблюдаемое распределение  $Na^+$  и  $Ca^{2+}$  можно объяснить обменной адсорбцией этих элементов. Поступающий в результате диффузии из иловых вод тихоокеанского образца в черноморские иловые воды  $Na^+$  вытесняет  $Ca^{2+}$  из поглощающего комплекса и последний накапливается в черноморской иловой воде. Когда концентрация  $Ca^{2+}$  станет выше, чем

<sup>1</sup> Это относится к водам нижних слоев осадка, где осаждение  $CaCO_3$  уже не происходит.

Изменение солевого состава иловой воды (г/л) в процессе диффузии и обмена элементами (модельные опыты)

Контактируе- мый образец	Момент анализа	Интервал от места контакта, см	Влаж- ность, %	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	$\frac{SO_4^{2-}}{Cl^-}$	Na <sup>+</sup>	$\frac{Na^+}{Cl^-}$	Ca <sup>2+</sup>	$\frac{Ca^{2+}}{Cl^-}$	Mg <sup>2+</sup>	$\frac{Mg^{2+}}{Cl^-}$	Сухой остаток	$\frac{S}{Cl^-}$
Черномор- ский	До опыта	0	43,2	10,58	1,42	0,135	—	—	0,254	0,024	0,76	0,066	—	—
	После опыта	7,5	42,4	15,55	2,35	0,152	8,65	0,557	0,503	0,032	1,07	0,069	28,48	1,83
		5,0	42,4	15,84	2,43	0,153	8,83	0,557	0,495	0,029	1,10	0,069	29,06	1,84
		2,5	46,0	16,17	2,44	0,151	9,05	0,560	0,417	0,026	1,09	0,067	29,71	1,84
Тихоокеан- ский	После опыта	2,5	50,3	16,89	2,58	0,153	9,54	0,564	0,403	0,024	1,13	0,067	31,01	1,84
		5,0	49,6	17,41	2,69	0,154	9,85	0,566	0,399	0,023	1,18	0,067	32,18	1,86
		7,5	49,4	17,66	2,70	0,153	10,00	0,567	0,409	0,023	1,19	0,067	32,77	1,86
	До опыта	0	50,3	21,86	3,06	0,140	—	—	0,503	0,023	1,32	0,061	—	—

в тихоокеанском образце, начинается диффузное перемещение  $\text{Ca}^{2+}$  в обратном направлении. Последнее в еще большей степени наблюдалось в следующей серии опытов, которые были поставлены с целью получения данных о распределении кальция в результате параллельно идущих процессов диффузии и обмена за более длительный промежуток времени.

В этой серии были три опыта: с экспозицией 3 мес. 20 дней, 11 мес. и 16 мес. Полученные данные приведены в табл. 35. Из этих данных следует, что в опыте 1 концентрация  $\text{Ca}^{2+}$  почти выровнялась в обоих образцах; в опыте 2  $\text{Ca}^{2+}$  стало больше в черноморском образце; в опыте 3 содержание  $\text{Ca}^{2+}$  в черноморском образце стало в 2,5 раза больше первоначального и в результате диффузии его в тихоокеанский образец содержание  $\text{Ca}^{2+}$  в последнем повысилось до 0,56 г/л по сравнению с первоначальным (0,418 г/л).

Проведенные опыты показали одну и ту же картину обмена, вызванного диффузионным перемещением  $\text{Na}^+$  (вместе с другими ионами) от больших концентраций к меньшим, т. е. в иловые воды черноморского образца, где он вытеснял  $\text{Ca}^{2+}$  из поглощающего комплекса в иловую воду.

Рассмотрим теперь характер изменения состава катионов в поглощающем комплексе осадков. Изменение катионного состава иловой воды в результате обменных процессов должно приводить к изменению состава катионов, входящих в равновесный поглощающий комплекс. В связи с этим необходимо рассмотреть, что собой представляет этот комплекс в осадках Черного моря и как он меняется в результате изменения равновесной иловой воды.

Основные закономерности процессов обмена в отношении почв изложены в трудах К. К. Гедройца [294], Е. Н. Гапона [295, 296], Т. Ф. Антиповой-Каратаевой и И. Н. Антипова-Каратаева [297], Б. П. Никольского [298] и других авторов, а в отношении осадочных пород — в трудах М. А. Хачванкяна [299], С. А. Щукарева и О. М. Косман [300], С. А. Щукарева и С. А. Пастак [301], А. Н. Бунеева [293], Г. Л. Стадникова [302] и др. Экспериментально было установлено, что количественные соотношения между катионами в растворе и катионами на поверхности адсорбента в известной степени подчиняются закону действующих масс. Согласно этому закону, отношение поглощенных катионов и тех же катионов в равновесном растворе, при постоянной ионной силе раствора, есть величина постоянная. Для случая обмена одновалентными катионами:

$$\frac{C_a f_a G_b}{C_b f_b G_a} = K_{b,a} \quad (1)$$

где  $C_a$ ,  $C_b$  — концентрации катионов с одинаковой валентностью в растворе, мг-экв/кг;  $f_a$ ,  $f_b$  — коэффициент активности ионов  $a$  и  $b$ ;  $G_a$ ,  $G_b$  — концентрация  $a$  и  $b$  в поглощающем комплексе, мг-экв/100 г адсорбента;  $K_{ba}$  — константа обмена катиона  $b$  по отношению к  $a$ .

Изменение концентраций  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Cl}^-$  (г/л) и отношения  $\text{Ca}^{2+}/\text{Cl}^-$  в иловых водах в процессе диффузии и обмена элементами при разной продолжительности контакта

Контактируемый образец	Момент анализа	Интервал от места контакта, см	$\text{Cl}^-$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Ca}^{2+}/\text{Cl}^-$
<i>Опыт 1 (3 мес. 20 дней)</i>					
Средиземноморский	До опыта	0	20,0	0,421	0,021
	После опыта	5,0	16,7	0,382	0,023
2,5		16,2	0,378	0,023	
Черноморский		2,5	15,5	0,371	0,024
	5,0	15,4	0,361	0,023	
	7,5	15,2	0,367	0,024	
	До опыта	0	13,1	0,264	0,020
<i>Опыт 2 (11 мес.)</i>					
Средиземноморский	До опыта	0	20,6	0,423	0,021
	После опыта	7,5	17,0	0,342	0,020
5,0		16,9	0,352	0,021	
2,5		16,8	0,342	0,020	
Черноморский	2,5	16,6	0,403	0,024	
	5,0	16,6	0,401	0,024	
	7,5	16,5	0,423	0,026	
	До опыта	0	12,9	0,262	0,020
<i>Опыт 3 (16 мес.)</i>					
Тихоокеанский	До опыта	0	20,0	0,418	0,021
	После опыта	7,5	17,1	0,509	0,030
2,5		17,0	0,560	0,033	
Черноморский		2,5	16,9	0,615	0,036
	5,0	17,0	0,635	0,037	
	7,5	17,3	0,665	0,038	
	До опыта	0	14,3	0,284	0,020

Для случая обмена разновалентными ионами было предложено несколько формул. Наиболее распространенными являются следующие: формулы Е. Н. Гапона [296] (2), Б. П. Никольского [298] (3) и Антиповых-Каратаевых [297] (4):

$$\frac{C_a G_x}{G_a \sqrt{C_x}} = K_{x,a}, \quad (2)$$

$$\frac{C_a f_a G_x}{G_a \sqrt{C_x f_x}} = K_{x,a}, \quad (3)$$

$$\frac{\sqrt{G_x} C_a f_a}{G_a \sqrt{C_x f_x}} = K_{x,a}. \quad (4)$$

В этих формулах  $C_x$  и  $G_x$  — концентрации двухвалентных катионов в растворе и поглощающем комплексе. Остальные обозначения те же, что в формуле (1).

При вычислении констант обменных реакций для морских осадков одни авторы, например Н. В. Тагеева, М. М. Тихомирова [49], В. И. Лебедев [292]<sup>1</sup>, пользуются формулой И. И. Антипова-Каратаева (4) [297], другие, например Е. Д. Зайцева [303], — формулой Е. Н. Гапона (2), как наиболее, по ее мнению, отвечающей полученным экспериментальным данным.

В том случае, если в природе и, в частности, в морских осадках течение процесса обмена (управляемого законом действующих масс) не осложнялось бы другими параллельно идущими процессами, нарушающими его нормальное течение и подчиняющимися другим законам, то можно было бы по константам обмена и результатам определения концентраций катионов в равновесном растворе вычислить по приведенным выше формулам состав катионов поглощающего комплекса. Однако при этом возникали бы затруднения, связанные с тем, что величины констант обмена для морских осадков, вычисленные по результатам анализа катионов иловых вод и поглощающего комплекса, у разных авторов сильно различаются.

Такое расхождение результатов объясняется как разницей в применяемых методах определения состава поглощающего комплекса, так и методическими трудностями при исследовании много-

<sup>1</sup> Эти авторы применяют формулу И. Н. Антипова-Каратаева без учета коэффициента активности и вычисляют  $K$  обмена катиона  $a$  к катиону  $x$ , тогда формула принимает вид

$$\frac{G_a \sqrt{C_x}}{\sqrt{G_x} C_a} = K_{a,x}$$

При расчете  $K$  для иловых вод надо учитывать коэффициент активности одно- и двухвалентных ионов, так как ионная сила иловых вод в различных водоемах в зависимости от минерализации разная.

компонентных и неустойчивых систем, в частности морских, и особенно черноморских осадков.

Первые количественные данные о составе обменных катионов в осадках Черного моря были получены А. Д. Архангельским и Э. С. Залманзон [58]. В поглощающем комплексе, по данным этих авторов, преобладал кальций, затем натрий, магний и калий. Метод, примененный авторами, предусматривал длительное промывание осадка дистиллированной водой перед вытеснением обменных катионов хлористым аммонием. При этом в раствор переходили, как теперь уже хорошо известно, не только соли иловой воды, но и соли из осадка и в результате обменных реакций в обменном комплексе завывшалась концентрация кальция и занижалась натрия.

По данным В. А. Приклонского и Н. А. Окниной [304], в поглощающем комплексе осадков северо-западной части Черного моря преобладал кальций, содержание которого изменялось от 59 до 89%, колебались концентрации и других катионов. Определения катионов проводились в хлораммонийных и водных вытяжках, что вызывало те же осложнения, что и у А. Д. Архангельского и др.

Н. В. Тагеевой и М. М. Тихомировой [49] был использован более совершенный метод определения обменных катионов, разработанный М. А. Хачванкяном [299] для осадочных пород. Этот метод исключал процедуру предварительного отмывания осадка от растворимых солей. Обменные катионы определялись по разности между катионами, вытесненными в раствор хлористым аммонием и катионами в отжатой равновесной иловой воде. Вытеснение катионов хлористым аммонием проводилось не из осадка натуральной влажности, а из осадка с предварительно отжатой иловой водой. Такой прием позволял в значительной степени избежать или уменьшить ошибки при расчете катионов по разности. В аналитические данные вводились поправки на связанную воду и на растворившиеся в хлораммонийных вытяжках карбонаты. К сожалению, при проведении исследования Н. В. Тагеевой и М. М. Тихомировой [49] иловые воды не были отжаты немедленно по получении осадка, что могло значительно исказить полученные результаты.

В исследованных этими авторами мелководных осадках шельфа северо-западной части Черного моря содержание обменных катионов сильно варьировало, поэтому авторы считали целесообразным обсуждать средние данные. Исходя из средних, преобладающим катионом был магний (45,6%), затем натрий (36%), калий (12,4%) и кальций (6,3%). Таким образом, наблюдалась следующая последовательность расположения катионов в обменном комплексе:  $Mg^{2+} > Na^{+} > K^{+} > Ca^{2+}$ , тогда как в равновесных иловых водах всех исследованных проб —  $Na^{+} > Mg^{2+} > Ca^{2+} > K^{+}$ . Это несоответствие и полученные Н. В. Тагеевой и М. М. Тихомировой пестрые данные по составу обменных катионов в отдельных пробах могли быть следствием либо действительной разницы в характере осадков

шельфа, обусловленной их переотложениями, промыванием пресными водами и т. д., либо указанного выше недостатка метода.

Наиболее полные и сравнительно надежные данные по составу обменных катионов в мелководных и главным образом в глубоководных осадках Черного моря были получены Е. Д. Зайцевой [303], работавшей также по методу М. А. Хачванкяна [299], но с соблюдением всех правил своевременного получения и анализа иловых вод и обменных катионов.

Результаты исследования показали, что в поглощающем комплексе верхних слоев осадка преобладающим катионом является натрий. Остальные катионы располагаются в ряд, соответствующий, по закону действующих масс, ряду катионов в равновесных иловых водах:  $\text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+$ .

По вертикали, в соответствии с метаморфизацией иловой воды, происходит изменение состава поглощающего комплекса. В нем возрастает доля кальция и уменьшается содержание натрия. Наконец, в новоевксинских осадках в поглощающем комплексе преобладает кальций, и элементы образуют ряд:  $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{K}^+$ .

В табл. 36 приведены результаты исследования состава катионов в поглощающем комплексе и в равновесном растворе двух колонок для самых верхних и нижних слоев осадка по Е. Д. Зайцевой [303].

Неполное соответствие порядка расположения катионов в обменном комплексе и в равновесных им иловых водах нижних слоев осадка, с нашей точки зрения, может быть объяснено следующим образом.

При принятой форме выражения анализов, а именно для равновесной иловой воды — в мг-экв/кг, а для катионов обменного комплекса в мг-экв на 100 г сухого осадка<sup>1</sup>, разница в концентрациях отдельных катионов (Na, K, Mg и Ca) в иловых водах, как это следует из данных табл. 36, составляет порядок и два порядка, тогда как величины содержания этих катионов в обменном комплексе одного порядка и близки между собой. В силу этого небольшие фактические колебания в составе поглощенных катионов адсорбента, и даже небольшие аналитические ошибки, неизбежно нарушат последовательность расположения катионов в поглощающем комплексе. В таких случаях нам кажется важным хотя бы выяснение общего направления процесса преобразования состава поглощающего комплекса, что и было достигнуто Е. Д. Зайцевой [303].

Таким образом, исследование другой части равновесной системы «иловая вода — поглощающий комплекс», а именно состава поглощенных катионов, в общих чертах отразило направление метаморфизации иловой воды в сторону образования вод типа Cl — Na — Ca.

Переходим к рассмотрению особенностей распределения калия и магния в иловых водах в связи с преобразованием в процессе диагенеза глинистого вещества. В вертикальном их распределении,

<sup>1</sup> Такая же размерность принята и в формулах расчета констант обмена.

Состав катионов обменного комплекса и катионов равновесных иловых вод в осадках Черного моря

№ станции ник «Акаде- мик С. Вавилов»	Глубина, м	Слой в осадке, см от дна	Обменный комплекс, мг-экв на 100 г сухого осадка				Равновесная иловая вода, мг-экв/кг			
			Na+	K+	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Na+	K+	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
194	1880	0—27	8,09	3,35	8,11	5,2	292	7,2	64	13
		502—529	6,76	2,16	6,90	9,64	226	4,8	33	27,5
42	2130	13,5—31,5	9,50	3,27	9,38	5,65	294	7,7	53	15,6
		100—143	8,93	3,00	8,93	8,00	268	6,0	48	20,3
		243—276	5,83	1,60	7,32	9,88	192	4,3	37	29

Примечание. Таблица составлена по данным Е. Д. Зайцевой [303, табл. 3 и 5].

как это следует из полученных данных, сведенных в табл. 26 и 33, наблюдается общая черта — постепенное понижение их концентрации с глубиной по колонкам. Это связано, как было показано выше, с обменными процессами и извлечением указанных элементов из иловых вод в процессе преобразования глинистых минералов. Соосаждения магния в виде его карбонатов, при осаждении  $\text{CaCO}_3$ , как это могло быть в иловых водах Охотского моря, в черноморских осадках не происходит. Образующиеся в процессе редукции сульфатов карбонатные ионы полностью связываются кальцием, поступающим в иловую воду в процессе обмена и понижающим, как одноименный ион, растворимость карбонатов кальция, в результате чего осаждается  $\text{CaCO}_3$ .

В глубоководных осадках Черного моря, как следует из данных Н. М. Страхова и др. [225], на фоне большого количества  $\text{CaCO}_3$  магnezит составляет доли процента, а доломит не обнаружен. При минералогическом исследовании осадков, соответствующих иловым водам с пониженным содержанием магния, проведенным по нашей просьбе И. О. Мурдмаа, был обнаружен только диагенетический  $\text{CaCO}_3$ .

Из всего извлекаемого из иловой воды количества магния, которое составляет 10—20 мг-экв/кг (из расчета относительно хлора) (см. табл. 33), часть магния может участвовать в обмене, но большая часть его, по-видимому, необратимо извлекается глинистым веществом.

Содержание калия в иловых водах резко понижается с глубиной почти до полного его исчезновения, что может быть связано с преобразованием гидрослюд, наиболее распространенного глинистого минерала в осадках Черного моря. Количество  $\text{K}_2\text{O}$  в глинистой фракции осадков Черного моря, по данным Е. Д. Зайцевой [303], составляет

~ 5%. Н. В. Тагеева и М. А. Тихомирова [49] отмечают высокую концентрацию калия в гидрослюдах Черного моря.

Поглощение калия из иловых вод глинистым веществом осадка явление, по-видимому, аналогичное поглощению его почвами, наблюдавшееся В. У. Пчелкиным [305], И. Н. Антиповым-Каратаевым и Г. М. Кадер [306] и Н. И. Горбуновым [307, 308]. Основное количество калия в гидрослюдах, как было установлено при их изучении и отмечается Н. И. Горбуновым [308], находится в решетке и является необменным. Только часть калия, находящегося по краям разрушающихся решеток гидрослюды, может участвовать в обмене. Сравнительно высокое содержание калия в обменном комплексе указывает на возможность перехода калия из иловой воды в обменный комплекс.

Анализ полученных данных по распределению калия и магния в иловых водах показывает, что эти элементы участвуют в преобразовании глинистых минералов. Сам факт извлечения калия и магния из иловых вод указывает на изменение самих минералов в процессе диагенеза. В этой связи исследование иловых вод является наиболее чувствительным методом, позволяющим судить о процессах, которые остаются не вскрытыми при исследовании только твердой фазы осадков, на что не раз обращал внимание Н. М. Страхов [226].

Те же соображения высказывают и американские исследователи [55, 57], отмечая, что преобразование минералов в современных морских осадках при диагенезе — явление настолько тонкое, что не обнаруживается оптическими и дифракционными методами, поэтому используется метод анализа равновесной иловой воды.

Поскольку распределение калия и магния в иловых водах, по всей вероятности, в значительной степени связано с преобразованием глинистых минералов, рассмотрим те данные, которыми располагаем по этому вопросу.

Глинистые минералы в осадках Черного моря исследовались рядом авторов. Состав и распределение в поверхностных осадках Черного моря глинистых минералов были обобщены М. А. Ратеевым [286]. Глинистые минералы поверхностных осадков Черного моря являются аллотигенными, что доказывается идентичностью состава и свойств этих минералов с глинистыми минералами речных взвесей. Источником глинистых минералов осадков Черного моря служит почвенный покров водосборного бассейна.

В глинистой фракции черноморских осадков содержатся главным образом гидрослюды с небольшой примесью монтмориллонита, малым количеством каолинита, хлорита и реже с примесью неглинистых минералов — кварца и полевого шпата. Поверхностные осадки прибрежных районов содержат почти исключительно гидрослюды. В глубоководных, удаленных от берега застойных халистатических зонах, восточной и западной, и в центре моря к гидрослюдам добавляется монтмориллонит, который, как более тонкодисперсный минерал, выносится дальше от берегов и осаждается в центральных частях водоема. Примесь каолинита заметна в прибрежных районах

(у Батуми, у западных берегов Крыма). Небольшая примесь хлорита наблюдается в прибрежных зонах и немного бóльшая — в глубоководных осадках Черного моря.

По исследованиям Г. Ю. Бутузово́й [309], заметных диагенетических изменений глинистых минералов не наблюдается не только в поверхностных осадках Черного моря, но и в вертикальном разрезе колонок. Согласно М. А. Ратееву [286], не обнаруживается каких-либо различий в структуре кристаллической решетки глинистых минералов в морских осадках и речных взвесах.

Изучая осадки Черного моря, И. М. Горькова с сотр. [223] приходит к иным выводам. Эти авторы считают, что терригенный материал (в том числе и глинистые минералы), приносимый реками в море, существенно изменяется. «Глинистые минералы гидратируются и теряют выраженную окристаллизованность, связываются с органическим веществом, частично насыщаются натрием, приобретая смешанно-слоистое строение, так как часть кристаллических пакетов набухает. Кристаллические решетки минералов активируются железом, необратимо связывая высокодисперсные и растворимые гуминовые вещества и образуя поверхностные пленки органо-минеральных соединений... Изменяются условия катионного и анионного обмена...» и далее: «... на второй стадии восстановительного этапа раннего диагенеза протекает ряд процессов, четко прослеживающихся с глубиной, а именно: несколько улучшается окристаллизованность глинистых минералов, уменьшается количество аморфных и коллоидных соединений, наблюдается частичный переход их в кристаллическую форму,... изменяется солевой состав поро́вого раствора при значительном уменьшении общей минерализации и т. д.» [223, стр. 127—128].

Характер изменений по вертикали катионного состава иловой воды, изученный нами на большом материале из разных водоемов, показывает существование взаимодействия воды с твердой фазой осадка и, в частности, с глинистыми минералами. При этом характер изменений катионного состава иловых вод существенно разный в различных водоемах. Так, например, в иловых водах Черного моря концентрация калия с глубиной в осадках понижается, тогда как в иловых водах океана возрастает. В связи с этим было бы неправильно для доказательства или опровержения возможности диагенетического преобразования глинистых минералов в осадках одного водоема привлекать данные о катионном составе иловой воды, например содержания калия, в бассейне совсем другого типа.

Расхождения в интерпретации результатов исследования глинистых минералов на примере Черного моря и недостаточность наших знаний в области преобразований в процессе диагенеза иловых вод и глинистых минералов свидетельствуют о необходимости совместных усилий в проведении исследований в этой области.

## РОЛЬ ПРОЦЕССОВ ДИФФУЗИИ В МЕТАМОРФИЗАЦИИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ИЛОВЫХ ВОД

### § 1. Некоторые сведения о диффузии и ее роли в миграции ионов в водах осадочных пород, почв и морских илов

Миграция химических элементов в осадках, точнее — в пропитывающих их водах, по вертикали происходит в результате диффузии, возникающей при наличии градиентов концентраций.

Известно, что диффузия ионов или молекул в водных растворах подчиняется закону Фикка, который для одномерного случая записывается в виде

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2}, \quad (1)$$

где  $C$  — концентрация раствора;  $z$  — вертикальная координата;  $\tau$  — время и  $D$  — коэффициент диффузии.

Коэффициент диффузии для сильных электролитов зависит от температуры, валентности ионов и других факторов. Влияние изменения концентрации на коэффициент диффузии незначительно. Так, например, изменение концентрации растворов от 0,1 до 1,0 М сказывается на величине  $D$  много меньше, чем изменение температуры. В морской воде этим влиянием, как видно из приведенной ниже таблицы, пренебрежимо у Годман, Вуст, Селби [310], можно пренебречь. Из той же таблицы следует, что коэффициенты диффузии для водных растворов различных сильных электролитов при 25° С сравнительно мало отличаются друг от друга и находятся в пределах  $(1,0—3,5) \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/сек:

Электролит	$D \cdot 10^{-5}$ , см <sup>2</sup> /сек	
	0,1 М	1,0 М
HCl	3,05	3,44
NaCl	1,48	1,48
KCl	1,84	1,89

О диффузии ионов в водах морских осадков сведений почти не имелось и роль ее в формировании солевого состава вод была неясна. В осадках водоемов, гидрологический режим которых резко менялся в ходе геологической истории, содержались воды разной концентрации и состава. В результате создавшихся градиентов концентраций в иловых водах таких водоемов должно было бы возникнуть диффузное перемещение ионов, направленное от больших концентраций к меньшим. Неодинаковая подвижность различных ионов в процессе диффузии могла приводить к изменению солевого состава иловых вод. Однако отсутствие конкретных данных о диффузии в морских осадках не позволяло оценить влияние этого процесса на метаморфизацию иловых вод.

Из известных по литературе работ ближе всего к нашей задаче стоят исследования диффузии в водах осадочных пород и почвенных растворах. В этой области широкий комплекс исследований был проведен В. А. Черновым [311, 312], В. А. Приклонским и Н. А. Окниной [304, 313], Н. П. Затенацкой [314, 315] и др. Работами этих авторов было установлено, что диффузия ионов зависит от влажности породы или почвы, сопутствующего катиона, температуры, дисперсности, минералогического состава, в частности содержания карбонатов.

Зависимость диффузии от влажности была показана В. А. Приклонским и Н. А. Окниной [304] на примере хвалыньских глин. Им установлено, что при изменении влажности от 27 до 42% коэффициент диффузии хлора изменялся в пределах  $(0,9-4,3) \cdot 10^{-6}$  см<sup>2</sup>/сек<sup>1</sup> следующим образом:

Влажность, %	27	32	37	42
$D \cdot 10^{-6}$ , см <sup>2</sup> /сек	0,92	1,61—1,64	2,98	4,17—4,36

В почвах, по мере уменьшения содержания в них воды, интенсивность диффузии резко понижается, при влажности почвы ~9% диффузия ионов хлора практически прекращается. По данным В. А. Чернова [312], величина коэффициента диффузии примерно линейно возрастает с увеличением влажности почвы, что видно из следующих данных:

Влажность, %	15,5	22,1	27,1	33,1	36,3
$D \cdot 10^{-6}$ , см <sup>2</sup> /сек	3,46	3,82	4,91	6,13	6,63

Исследованиями В. А. Чернова [311, 312] было установлено, что диффузия ионов хлора при сопутствующем ему катионе натрия протекает быстрее, чем при кальции, а с кальцием в качестве сопутствующего катиона быстрее, чем с барием. При сравнении двух одновалентных катионов (натрия и калия) в качестве сопутствующих диффузия с калием протекает быстрее, чем с натрием. Интенсивность диффузии хлора больше, чем диффузия сульфат-иона.

В работе Дуурсмы [316] приводятся следующие величины коэффициентов диффузии 1-, 2-, 3-валентных ионов в тонкодисперсном песке <sup>2</sup> при 20° С:

Катион	$D \cdot 10^{-6}$ , см <sup>2</sup> /сек	Анион	$D \cdot 10^{-6}$ , см <sup>2</sup> /сек
Na <sup>+</sup>	5,9	Cl <sup>-</sup>	5,5
Ca <sup>2+</sup>	3,2	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	3,0
Fe <sup>3+</sup>	1,6	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	2,2

При понижении температуры коэффициент диффузии уменьшается. По данным В. А. Приклонского и Н. А. Окниной, коэффициент

<sup>1</sup> Здесь и далее коэффициенты диффузии, полученные разными авторами, приведены нами к единой размерности — см<sup>2</sup>/сек.

<sup>2</sup> Песок был промыт водой, обработан конц. HCl и прокипячен с K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>.

диффузии ионов хлора уменьшается в 2—3 раза при изменении температуры от 20 до 5° С.

Влияние дисперсности пород изучалось теми же авторами [313]. При малом содержании глинистых частиц уменьшается эффект адсорбции, и коэффициент диффузии увеличивается.

Зависимость коэффициента диффузии от карбонатности была показана ими на примере спондилитовых глин:

CaCO <sub>3</sub> , %	5	16	28,5	36
$D \cdot 10^{-6}$ , см <sup>2</sup> /сек	2,78	1,62	8,80	4,40

Экспериментальные исследования [313] показали, что миграция хлора в породах осуществляется в результате его диффузии. К этому же заключению пришла и Н. П. Затенацкая [315], которая экспериментально показала, что в слабопроницаемых глинах Бакинского архипелага перемещение ионов возможно только в результате диффузии. Таким образом, диффузия является одним из процессов, обеспечивающих формирование солевого комплекса вод рассматриваемых пород.

Несмотря на убедительность и разносторонность проведенных исследований, непосредственно использовать результаты, полученные для диффузии ионов в почвенных растворах и водах осадочных пород, не представлялось возможным, во-первых, вследствие разницы в природе самих объектов и, во-вторых, вследствие резкого несоответствия условий в проведении эксперимента по диффузии с реальными условиями, имеющими место в морских осадках. Дело в том, что в экспериментах указанных авторов применялись солевые экраны, которыми, по-видимому, имитировали условия, наблюдающиеся в засоленных глинистых породах. При таком осуществлении эксперимента на процесс диффузии накладывается искажающее влияние осмотического передвижения воды в глинах, направленного в сторону солевого экрана. Этот эффект вовсе не наблюдается в морских осадках.

Первые, и долгое время единственные сведения о диффузии ионов хлора в водах, пропитывающих морские осадки, были получены экспериментально Кулленбергом [28]. Он определил (условия опытов в работе не описаны) величину коэффициента диффузии Cl<sup>-</sup> в морских осадках, равной  $2 \cdot 10^{-6}$ /см<sup>2</sup> сек. Величина эта оказалась только примерно на порядок ниже коэффициента диффузии Cl<sup>-</sup> в водных растворах, и Кулленберг счел ее сильно завышенной, потому что осадки, с которыми проводились эксперименты, были сильно деформированы. Вопреки результатам эксперимента, он полагал, что роль диффузии в формировании вертикального распределения хлора и солености иловых вод морских осадков совершенно ничтожна. Если принять эту точку зрения Кулленберга [28, 29], то, учитывая практическое отсутствие сорбции хлоридов при рН морской среды и полную невозможность осаждения хлористых солей, можно было считать, что хлорность иловых вод фактически будет отражать

хлорность (соленость) придонных вод бассейна в момент их захоронения.

Эти соображения давали возможность Бруевичу [12] и Кулленбергу [28] предложить метод прямого суждения о солености морей геологического прошлого. Такая точка зрения на роль диффузии довольно долгое время была господствующей. Ее на определенном этапе придерживался и автор настоящей работы [17].

Впервые с критикой концепции Кулленберга выступил Микельсен [317]. На основании несоответствия между соленостью вод из осадков одного из фиордов Балтийского моря и залива Ивен и формами диатомовых водорослей и моллюсков в тех же осадках Микельсен пришел к заключению о неприменимости метода Кулленберга для определения солености исторических морей. Причину несоответствия он видел в существовании диффузии хлора в осадках, которая не дает возможности считать хлорность иловых вод соответствующей хлорности захороненных придонных вод. Однако экспериментальных определений коэффициента диффузии Микельсен не проводил и судил об их величине только по данным того же Кулленберга. В качестве возражений Микельсену приводилось то, что исследованные им осадки имели влажность  $\sim 94\%$  и, естественно, что в осадках с такой большой влажностью диффузия могла играть существенную роль. На этом, собственно, дискуссия прекратилась, и вопрос о роли диффузии остался открытым. С необходимостью решения этого вопроса мы столкнулись при анализе результатов исследований иловых вод Черного моря.

Можно было предполагать, что роль диффузии в процессе метаморфизации солевого состава иловых вод приобретает особое значение для водоемов, переживших за свою геологическую историю резкие смены гидрологических режимов, а именно периоды осолонений и опреснений вод. В этих случаях иловые воды, захваченные в процессе осадкообразования, должны были иметь разную концентрацию, вследствие чего должно было бы возникнуть диффузионное перемещение ионов. Именно с таким случаем мы встретились при исследовании иловых вод Черного моря. При анализе накопленного материала по вертикальному распределению хлорности в иловых водах толщи четвертичных отложений в разных точках по всей площади Черного моря было установлено, что чем больше толщина слоя осадков до границы новоевксинских отложений, тем больше и разность в хлорности между иловыми водами из верхнего слоя (20 см) осадков и иловыми водами на границе новоевксинских отложений. Полученные данные для всех основных колонок приведены в табл. 37.

На рис. 19 показана зависимость  $\Delta Cl$  от глубины залегания новоевксинских отложений, причем только для колонок, взятых в глубоководной части моря (на глубине  $\sim 2000$  м), с тем чтобы исключить влияние глубины моря.

Как следует из приведенных данных, величина разности в хлорности находится в прямой зависимости от толщины слоя отложений.

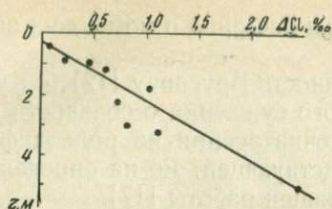


Рис. 19. Зависимость  $\Delta Cl$  иловой воды (между горизонтом 20 см и границей новоевксинских и древнечерноморских отложений) от глубины залегания новоевксинских отложений

На основании этих данных можно было полагать, что вертикальное распределение хлора в осадках Черного моря в значительной степени определяется ионной диффузией [41]. Позже Н. М. Страхов, анализируя наши данные по распределению хлорности иловых вод Черного моря [17, 37, 41], пришел к заключению не только о влиянии диффузии на распределение хлорности, но и о первостепенной роли этого фактора в образовании хлоридно-натрий-кальциевых вод в четвертичных осадках Черного моря [226].

Таким образом, стало очевидным, что для получения более определенного представления о роли диффузии необходимо проведение специальных экспериментальных исследований.

Таблица 37

Зависимость разности в хлорности ( $\Delta Cl$  ‰) от толщины слоя современных и древнечерноморских отложений

№ станции	Глубина моря, м	Толщина осадков до новоевксинских отложений, см	Хлорность иловой воды, ‰		$\Delta Cl$
			на глубине 20 см в осадке	на границе новоевксинских и древнечерноморских отложений	
1	370	10	11,17	11,15	0,02
3	1680	10	11,15	11,15	0
4	2150	220	12,38 *	11,65	0,73
5	2162	42	12,39	12,30	0,09
6	100	247	10,65	10,30	0,35
7	1050	108	11,92	11,90	0,02
8	1920	185	12,40	11,40	1,00
10	1708	495	11,62	9,15	2,47
11	215	60	11,66	11,60	0,06
12	940	48	12,10	12,00	0,10
13	2122	95	12,38	12,15	0,23
31	2130	120	12,31	11,70	0,61
36	2170	96	11,71	11,25	0,46
175	2157	300	12,38 *	11,55	0,83

\* Хлорность иловой воды на глубине 20 см в осадке за отсутствием пробы принята 12,38‰, т. е. равна хлорности современной придонной воды Черного моря на соответствующих глубинах.

## § 2. Экспериментальное определение коэффициентов диффузии ионов хлора в морских осадках

Как указывалось ранее, диффузия ионов в водных растворах подчиняется закону Фикка и описывается уравнением (1). Диффузия ионов в иловых водах происходит не в столь чистых условиях, как в водных растворах. Она осложнена рядом сопутствующих физических, химических и других явлений. Во-первых, движение ионов в иловой воде, пропитывающей осадки, не свободно, ему препятствуют твердые частицы осадка. При своем движении ионы должны обходить эти частицы, в результате чего их общий путь значительно увеличивается, что приводит к уменьшению коэффициентов диффузии ионов в иловых водах по сравнению с коэффициентами диффузии тех же ионов в водных растворах. Во-вторых, на диффузию существенное влияние оказывают другие процессы: сорбционные, обменные, связанные с изменением окислительно-восстановительных и щелочно-кислотных условий, и т. д. Уравнение (1), справедливое для свободной диффузии ионов в водных растворах, не отражает перечисленных особенностей диффузии в водах, пропитывающих морские осадки, — иловых водах. Для того чтобы их учесть, уравнение (1) необходимо дополнить, тогда для иловых вод оно будет иметь следующий вид:

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - \frac{\partial C_{\text{сорб}}}{\partial \tau} \pm \frac{\partial C_x}{\partial \tau}, \quad (2)$$

где  $C$  — концентрация ионов в иловой воде;  $D$  — коэффициент диффузии ионов в иловой воде;  $\partial C_{\text{сорб}}/\partial \tau$  — скорость сорбционных процессов;  $\partial C_x/\partial \tau$  — скорость других химических процессов, развивающихся в морских осадках, в результате которых концентрация ионов в иловых водах может увеличиваться или уменьшаться.

Уравнение (2) справедливо для любого химического элемента. Для его использования необходимы данные по кинетике перечисленных процессов, однако ими мы в настоящее время не располагаем, поэтому использовать уравнение (2) для определения коэффициента диффузии ионов в иловых водах без специально поставленных экспериментов было невозможно.

Уравнение (2) значительно упрощается для консервативных элементов. В этом случае оно переходит в уравнение (1), но с коэффициентом диффузии в иловой воде меньшим, чем  $D$  в чистом растворе. В таком виде оно пригодно для определения коэффициентов диффузии ионов в иловых водах. Из элементов, входящих в основной солевой состав иловой воды, наиболее консервативным является хлор.

Выбор именно хлора для изучения процесса диффузии диктуется следующими обстоятельствами:

- 1) хлор является преобладающим элементом солевого состава иловой воды;
- 2) он не образует в этих условиях нерастворимых соединений;
- 3) практически не сорбируется морскими осадками, устойчив при изменении окислительно-восстановительной обстановки.

На нем мы и остановились при проведении своих экспериментов. При работе над методом определения коэффициентов диффузии в морских осадках много внимания было уделено тому, чтобы условия нашего эксперимента были максимально приближены к условиям *in situ*.

Наиболее простое решение уравнения (1), которое может быть использовано для определения коэффициентов диффузии по экспериментальным данным, получается, если принять постоянство концентрации хлора на границе полубесконечного образца и неизменность ее по длине в начальный момент. Неизменность концентрации по длине в начальный момент достигается подбором образцов с практически постоянной концентрацией по всей их длине. Сложнее обстоит дело с поддержанием постоянства концентрации на границе. В цитированных выше работах по определению коэффициентов диффузии в осадочных породах это условие обеспечивалось нанесением слоя кристаллической соли NaCl на поверхность образца (солевой экран). NaCl в процессе опыта постепенно растворялась за счет осмотического подтягивания из образца влаги, в результате чего приближенно и поддерживалось в дальнейшем постоянство концентрации хлористого натрия на поверхности образца (т. е. на границе).

Такой метод не пригоден для морских илов, поскольку он, как уже отмечалось выше, не соответствует их условиям. Поэтому мы предложили новый метод реализации условий постоянства концентрации хлора на границе образца, максимально приближающийся к природным условиям и заключающийся в следующем.

Образцы осадков, взятых из колонок, пропитанных водой с разной хлорностью, приводятся неизолированными концами в соприкосновение в специальных цилиндрах из органического стекла, закрытых с двух концов крышками с резиновыми прокладками для обеспечения герметичности. Если в начальный момент хлорность обоих образцов различна, но неизменна по высоте, то в последующие моменты она постепенно перераспределяется вследствие диффузии ионов хлора из образца с большей хлорностью (помещенного сверху цилиндра) в образец с меньшей хлорностью (помещенный внизу цилиндра) и устанавливается постоянной на границе контакта образцов.

Таким образом, в существовании диффузии можно убедиться, определяя экспериментально концентрацию хлора в различных точках по высоте образцов. По полученным таким образом данным нетрудно также определить и величину коэффициента диффузии. Для этого мы использовали решение уравнения диффузии для двух соприкасающихся полубесконечных столбов осадков, имеющих в начальный момент каждый различную, но неизменную по высоте образца хлорность вод, пропитывающих эти осадки. Условие полубесконечности обеспечивалось подбором длительности опытов, которая должна быть такой, чтобы диффузия ионов хлора не успела распространиться до конца образцов.

Экспериментальная часть работы была проведена во время 12-го рейса нис «М. Ломоносов», маршрут которого пролегал в Черном и

Балтийском морях и Атлантическом океане, т. е. в водоемах с различной хлорностью иловых вод. Для того чтобы избежать деформации колонок осадков, их выталкивали из геологических трубок прямо в экспериментальные цилиндры (диаметр трубок был равен диаметру цилиндра), которые навинчивались на трубу и зажимались специальными муфтами. При таком приеме достигалось минимальное нарушение структуры осадка.

Были проведены две серии опытов. В первой соединялись отрезки колонок осадков из Балтийского моря с хлорностью иловой воды  $9,3\%$  и из Атлантического океана с хлорностью  $19,4\%$ . Во второй серии соединялись отрезки колонок осадков из Атлантического океана и Черного моря с хлорностью иловых вод соответственно  $18,9$  и  $13,1\%$ . Было поставлено, так же как и в первой серии, четыре опыта (использованы данные трех опытов).

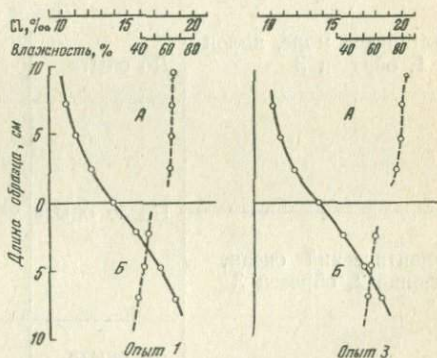
До начала опытов из колонок выше и ниже каждого образца отбирали пробы, в которых определяли влажность осадков и хлорность иловых вод. Образцы были поставлены в термостат с постоянной температурой, близкой к температуре в осадках *in situ*. Длительность опыта выбиралась такой, чтобы диффузия практически не изменила хлорности на закрытых концах образцов (около 1,5 мес.). Это позволило считать, что выполняется условие диффузии в полубесконечных образцах (см. выше). После завершения опыта проводился сплошной отбор проб, в которых определялась влажность ила и хлорность иловой воды. Полученные данные сведены в табл. 38, и два опыта в качестве примера показаны на рис. 20 (опыты 1 и 3 первой серии).

Во всех опытах выяснилась одна и та же картина, а именно, имело место перемещение ионов хлора из образцов с большим содержанием хлора в образцы с меньшим его содержанием, свидетельствующее о наличии процесса диффузии ионов хлора.

Как видно из данных табл. 38, во второй серии опытов, с колонками Черного моря, плавность изменения хлорности и особенно влажности нарушается. Объясняется это тем, что колонки осадков были

Рис. 20. Распределение хлорности иловых вод (—) и влажности осадков (---) в опытах 1 и 3 первой серии (см. табл. 38)

А — Балтийское море, Б — Атлантический океан



Хлорность иловых вод ( $^{\circ}/_{\infty}$ ) и влажность осадков (%) в опытах по изучению диффузии ионов  $Cl^{-}$ 

Контактируемый образец	Момент анализа	Интервал от места контакта, см	Влажность, %	$Cl^{-}$ , $^{\circ}/_{\infty}$
<i>Серия I, опыт 1</i>				
Балтийское море, колонка 1, образец 1	До опыта	10	73	9,38
		0	73	9,34
	После опыта	7,5	73	9,91
		5,0	72	10,40
		2,5	71	11,72
		2,5	53	15,32
Атлантический океан, колонка 2, образец 1		5,0	49	17,35
		7,5	45	18,43
		До опыта	0	49
		10	41	19,43
		<i>Опыт 2</i>		
Балтийское море, колонка 1, образец 2	До опыта	10	76	9,31
		0	74	9,38
	После опыта	7,5	73	9,95
		5,0	73	10,66
		2,5	72	11,61
		2,5	51	15,18
Атлантический океан, колонка 2, образец 2		5,0	54	16,48
		7,5	53	17,72
		До опыта	0	42
		10	53	19,43
		<i>Опыт 3</i>		
Балтийское море, колонка 1, образец 3	До опыта	10	67	9,28
		0	76	9,31
	После опыта	7,5	72	9,92
		5,0	71	10,35
		2,5	70	11,41
		2,5	52	15,46
Атлантический океан, колонка 2, образец 3		5,0	46	17,12
		7,5	45	18,41
		До опыта	0	51
		10	37	19,63

Таблица 38 (продолжение)

Контактируемый образец	Момент анализа	Интервал от места контакта, см	Влажность, %	Cl <sup>-</sup> , ‰
<i>Опыт 4</i>				
Балтийское море, колонка 1, образец 4	До опыта	10	54	9,38
		0	67	9,28
	После опыта	7,5	61	10,19
		5,0	55	11,18
2,5		54	12,21	
Атлантический океан, колонка 2, образец 4	После опыта	2,5	55	15,06
		5,0	55	16,61
		7,5	50	18,09
	До опыта	0	37	19,63
10		50	19,58	
<i>Серия II, опыт 1</i>				
Черное море, колонка 3, образец 1	До опыта	10	59	13,65
		0	59	13,10
	После опыта	7,5	47	13,89
		5,0	50	14,62
2,5		49	15,30	
Атлантический океан, колонка 4, образец 1	После опыта	2,5	53	17,30
		5,0	54	18,01
		7,5	53	18,48
	До опыта	0	46	18,83
10		48	18,88	
<i>Опыт 2</i>				
Черное море, колонка 3, образец 2	До опыта	10	56	14,03
		0	57	13,60
	После опыта	7,5	48	14,42
		5,0	55	15,23
2,5		48	16,12	
Атлантический океан, колонка 4, образец 2	После опыта	2,5	51	17,61
		5,0	50	18,12
		7,5	52	18,55
	До опыта	0	49	18,89
10		48	19,00	

Таблица 38 (окончание)

Контактируемый образец	Момент анализа	Интервал от места контакта, см	Влажность, %	Cl <sup>-</sup> , ‰
<i>Опыт 3</i>				
Черное море, колонка 3, образец 4	До опыта	10	54	15,79
		0	54	14,90
	После опыта	7,5	57	15,64
		5,0	45	16,27
		2,5	45	16,85
Атлантический океан, колонка 4, образец 4	После опыта	2,5	50	17,68
		5,0	51	17,95
		7,5	51	18,36
	До опыта	0	48	18,90
		10	48	18,93

несколько деформированы при выталкивании из трубки в экспериментальные цилиндры, что было вызвано потерей на последнем этапе экспедиции во время шторма трубки с диаметром, точно соответствующим диаметру экспериментальных цилиндров, и заменой ее трубкой несколько меньшего диаметра.

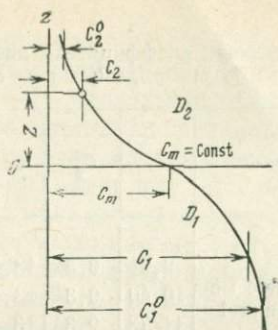
Последующая математическая обработка полученных экспериментальных данных позволила вычислить величины коэффициентов диффузии ионов хлора в осадках.

Приводим расчеты коэффициента диффузии. Уравнение (1) решаем для случая, отвечающего поставленному эксперименту: для двух соприкасающихся полубесконечных образцов. Обозначим все величины, относящиеся к первому образцу, индексом 1, а ко второму — индексом 2. Примем, что хлорность в начальный момент в обоих образцах постоянна и соответственно равна  $C_1^0$  и  $C_2^0$ . Начало отсчета вертикальной координаты  $z$  расположим в месте соприкосновения образцов (рис. 21).

Поскольку задача о диффузии с математической стороны аналогична задаче о теплопроводности, то мы воспользовались соответствующим решением уравнения теплопроводности [318]. Ана-

<sup>1</sup> Условие, что хлорность иловых вод по всему исследуемому образцу высотой 10 см неизменна в начале опыта, выполняется практически полностью для океанических осадков и с достаточным приближением для осадков Черного моря. Что же касается влажности осадков, то она вдоль образца может иметь небольшие колебания. Однако это не вносит сколько-нибудь существенных искажений в результаты опытов, так как за время опыта влажность образцов изменяется весьма незначительно.

Рис. 21. Схема для расчета коэффициентов диффузии ионов хлора в двух соприкасающихся образцах



лизируя выражение для распределения концентрации хлора в двух соприкасающихся полубесконечных цилиндрах, легко установить, что концентрация на границе соприкосновения постоянна на протяжении всего опыта. Это позволяет, с одной стороны, экспериментально осуществить постоянство концентрации на поверхности образцов, а с другой стороны, измеряя эту концентрацию, использовать для определения коэффициентов диффузии ионов хлора в образцах простое решение задачи о диффузии в полубесконечном цилиндре при условии постоянства концентрации на границе  $z = 0$ . Если обозначить эту концентрацию через  $C_m$ , то решение для первого образца примет вид

$$\frac{C_1^0 - C_1}{C_1^0 - C_m} = 1 - \operatorname{erf} \frac{|z|}{2\sqrt{D_1\tau}}, \quad (3)$$

для второго образца:

$$\frac{C_2 - C_2^0}{C_m - C_2^0} = 1 - \operatorname{erf} \frac{|z|}{2\sqrt{D_2\tau}}. \quad (4)$$

В выражения (3) и (4) входят концентрации хлора в образцах, которые находятся по экспериментальным данным. Зная величины  $C_1^0, C_1, C_m, C_2^0, C_2$ , определяем значение коэффициентов диффузии в образце 1 ( $D_1$ ) и в образце 2 ( $D_2$ ). Это также является преимуществом предлагаемого метода, ибо один опыт дает одновременно величины коэффициентов диффузии для двух различных образцов осадков.

В табл. 39 в качестве примера приведены расчеты, сделанные для опыта 1 из первой серии (Балтийское море — Атлантический океан) и опыта 1 из второй серии (Черное море — Атлантический океан). В остальных опытах получены близкие данные, и коэффициенты диффузии имеют тот же порядок величин.

Как следует из табл. 39, величины коэффициента диффузии получились того же порядка, т. е.  $10^{-6} \text{ см}^2/\text{сек}$ , что и найденные Кулленбергом, который определял их совсем другим методом и считал эти величины завышенными.

Минимальные величины коэффициента диффузии получены для осадков Балтийского моря  $(2,4-3,2) \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{сек}$ , несмотря на то что

Расчет величин коэффициента диффузии ионов хлора \* в опытах с первыми образцами из серий I и II (см. табл. 38)

Образец	$C_2$	$C_2^0$	$C_m$	$1 - \frac{C_2 - C_2^0}{C_m - C_2^0}$	$z, \text{ см}$	$\operatorname{erf} \frac{ z ^{2*}}{2\sqrt{D_2\tau}}$	$D_2 \cdot 10^{-4}$
Серия I Балтийское море, колонка 1	9,91	9,34	13,40	0,86	7,5	1,04	3,2
	10,40	9,34	13,40	0,74	5,0	0,80	2,4
	11,72	9,34	13,40	0,41	2,5	0,39	2,5
Серия II Черное море, колонка 3	13,89	13,10	16,2	0,75	7,5	0,81	5,3
	14,62	13,10	16,2	0,51	5,0	0,50	6,2
	15,30	13,10	16,2	0,29	2,5	0,265	5,5

Образец	$C_1$	$C_1^0$	$C_m$	$1 - \frac{C_1^0 - C_1}{C_1^0 - C_m}$	$z, \text{ см}$	$\operatorname{erf} \frac{ z ^{2*}}{2\sqrt{D_1\tau}}$	$D_1 \cdot 10^{-4}$
Серия I Атлантический океан, колонка 2	15,32	19,33	13,4	0,33	2,5	0,30	4,3
	17,35	19,33	13,4	0,67	5,0	0,69	3,3
	18,43	19,33	13,4	0,85	7,5	1,02	3,4
Серия II Атлантический океан, колонка 4	17,30	18,83	16,2	0,42	2,5	0,40	2,4
	18,01	18,83	16,2	0,67	5,0	0,69	3,3
	18,48	18,83	16,2	0,87	7,5	1,07	3,08

\* Концентрации хлора даны в ‰.  $2* \operatorname{erf} \frac{|z|}{2\sqrt{D\tau}}$  находим по таблицам интеграла вероятности Е. Янке и Ф. Эмде [319].

осадки имели высокую влажность (73%). Из литературы известно, что факторами, понижающими величину коэффициента диффузии, являются низкая карбонатность и высокая степень дисперсности. В исследованных осадках Балтийского моря карбонатность была очень мала (0,70%), а дисперсность велика. В Атлантическом океане в обоих случаях, и в первой серии опытов и во второй, величины коэффициентов диффузии получились очень близкими:  $(2,4-4,3) \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{сек}$ .

Немного выше коэффициент диффузии в осадках Черного моря —  $(5,3-6,2) \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{сек}$ . Последние данные можно считать несколько завышенными вследствие деформации черноморской колонки при подготовке к опыту, о чем было сказано выше.

Необходимо отметить, что все опыты проводились в цилиндрах одного диаметра, поэтому возможное влияние «эффекта стенки» на диффузию ионов осталось в наших опытах невыясненным.

Интересно сравнить полученные нами величины коэффициентов диффузии хлора в морских осадках с аналогичными коэффициентами, приведенными Дуурсмой [316]. Он провел экспериментальное определение коэффициентов диффузии хлора при помощи радиоактивного изотопа  $Cl^{36}$  в образцах глинисто-известковых осадков Средиземного моря и песчаных осадках Вадензее (Голландия). Эксперимент, проведенный Дуурсмой, помимо метода определения хлора, отличался от нашего еще и тем, что автор проводил опыты с образцами, помещенными в пробирки, т. е. очень малых размеров и с нарушенной структурой. Соображения, по которым Дуурсмой был выбран именно хлор, как элемент практически не изменяющийся в условиях морской среды, полностью совпадают с нашими. Сравнение величин коэффициентов диффузии хлора, полученных нами и Дуурсмой, приведены в табл. 40.

Таблица 40

Коэффициент диффузии хлора по определениям разных авторов

Тип осадка, море	$D \cdot 10^{-6}$ , см <sup>2</sup> /сек	Автор
Глинистые осадки Балтийского моря	2,4—3,2	Шишкина [290]
То же, Атлантического океана	2,4—4,3	Шишкина [290]
Глинисто-известковые осадки Черного моря	5,3—6,2	Шишкина [290]
То же, Средиземного моря	3,5—5,5	Дуурсма [316]
Песчаные осадки Вадензее (Голландия)	4,0	Дуурсма [316]

Как следует из приведенных в табл. 40 данных, полученные величины коэффициентов диффузии весьма близки между собой. Это, кстати, дает основание считать, что влияние стенок экспериментального цилиндра на величину коэффициента диффузии мало существенно, ибо диаметр цилиндров, примененных нами, был 7 см, а Дуурсмой — всего 1 см.

Таким образом, проведенный нами эксперимент убедительно показал, что в иловых водах морских осадков имеет место диффузия ионов хлора. Найденные различными методами величины коэффициентов диффузии ионов хлора в водах, пропитывающих морские осадки, имеют не только один и тот же порядок, но и близки между собой.

Используя найденные величины коэффициентов диффузии и градиенты концентраций хлора в иловых водах Черного моря из наших прежних работ [37, 41], нетрудно найти величину потока хлора в осадках, направленного из придонных вод в толщу отложенный:

$$G_{Cl} = \rho D \frac{\partial C}{\partial z},$$

где  $\rho$  — плотность иловых вод (принимается равной 1);  $D$  — коэффициент диффузии, равный  $3,3 \cdot 10^{-6}$  см<sup>2</sup>/сек (принимается равным средней из всех найденных нами величин для илов Черного моря);  $\partial C/\partial z \approx \Delta C/\Delta z$  — градиент концентрации хлора по вертикали в колонках илов Черного моря.

Например, для колонки № 8 [37] имеем:

Глубина залегания пробы, см	Содержание хлора, ‰
122	11,70
520	9,22
разность $\Delta z \approx 400$	$\Delta C = 2,5$

$$\frac{\partial C}{\partial z} = \frac{\Delta C}{\Delta z} = \frac{2,5 \cdot 10^{-3}}{400} = 6,25 \cdot 10^{-6} \text{ г Cl/см} \cdot \text{г иловой воды};$$

$$G_{Cl} = 1,3 \cdot 3 \cdot 10^{-6} \cdot 6,25 \cdot 10^{-6} = 2,06 \cdot 10^{-11} \text{ г Cl/см}^2 \cdot \text{сек}$$

Подсчеты потока хлора по другим колонкам дали примерно те же величины (табл. 41).

Таблица 41

Исходные данные и рассчитанный поток хлора в черноморских колонках

№ колонки нис «Академик С. Вавилов»	$\Delta z$ , см	$\Delta C$ , ‰	$G_{Cl} \cdot 10^{-11}$ , г Cl/см <sup>2</sup> ·сек
8	520—122≈400	11,70—9,22≈2,5	2,06
9	405—35≈370	11,42—9,06≈2,36	2,10
10	225—25≈200	11,62—10,62≈1,0	1,65
11	655—25≈630	11,66—8,79≈2,87	1,50

Таким образом, от придонных вод за год через каждый квадратный метр поверхности осадков, слагающих дно Черного моря, поступает 4,7—6,6 г хлора. Этот поток приводит к постепенному осолонению верхнего слоя осадков Черного моря.

Аналогично, при наличии соответствующих сведений, могли бы быть найдены потоки, определяющие обмен между придонными водами и осадками и других химических элементов.

### § 3. Расчет распределения по вертикали концентрации хлора в иловых водах толщи четвертичных осадков Черного моря

Воспользовавшись найденными величинами коэффициентов диффузии, можно рассчитать, каким должно было бы быть распределение хлора с глубиной в иловых водах Черного моря в предположении, что это распределение обязано процессу диффузии. Этот расчет не может претендовать на точность. Он скорее носит качественный характер, так как ряд положений и величин, относящихся к геологическому прошлому Черного моря, приходится брать приближенно.

Исходные положения для такого расчета можно сформулировать следующим образом.

Рассмотрим закономерности распределения хлора в иловых водах Черного моря, начиная с конца новоевксинской фазы его развития. Будем считать, по соображениям, развитым Н. М. Страховым [226], что в это время бассейн был малосоленым.

В дальнейшем вплоть до настоящего времени протекали одновременно следующие основные процессы: седиментация, осолонение вод бассейна в результате некоторых природных явлений и диффузия ионов хлора, вызванная осолонением.

Оценку роли седиментации на диффузию можно провести исходя из следующих данных. Скорость седиментации в Черном море, сильно варьируя в разных участках водоема, в среднем может быть принята  $\sim 20$  см за 1000 лет. Процесс диффузии ионов хлора, как показали опыты, идет, по сравнению со скоростью осадкообразования, быстро: за 1,5—2 мес. диффузия в опытных образцах распространилась на 10—15 см, в то время как слой осадков, образовавшийся за это время, составлял бы  $\sim 0,02$  мм. Поэтому влияние процесса седиментации на распределение хлора ничтожно, и мы его не будем учитывать.

Конец новоевксинской эпохи и начало осолонения Черного моря, по последним данным изотопного анализа, был около 8000 лет назад [222]. Осолонение бассейна, по мнению этих же авторов, произошло в течение примерно 100 лет, т. е. по сравнению с общей длительностью в 8000 лет его можно считать внезапным. В этом случае задача по формулировке становится идентичной уже описанной нами при постановке эксперимента по определению коэффициента диффузии.

В соответствии с этим примем, что в начальный момент иловые воды были близки к малосоленым, а распределение хлора в них было неизменным по вертикали. Допустим, что начальная концентрация хлора ( $C_{нач}$ ) была  $\sim 3\text{‰}$ . Основанием для этого является то, что концентрация хлора в наиболее длинной колонке (№ 4745) на глубине 12 м была  $4,5\text{‰}$ , а влажность  $\sim 40\%$ . Следовательно, диффузия при такой влажности должна была повлиять на величину хлорности и первоначально она была ниже.

Концентрация хлора на поверхности осадков постоянна и равна концентрации его в придонных водах, т. е.  $C_{пов} \sim 12,4\text{‰}$ .

Решение такой задачи уже приводилось нами, оно выражается в виде соотношения

$$\frac{C_{z\tau} - C_{нач}}{C_{пов} - C_{нач}} = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{|z|}{2\sqrt{D\tau}}\right). \quad (5)$$

При этом начало координат находится на поверхности осадков, а ось ординат  $z$  направлена вертикально вниз. Современное распределение хлора по вертикали в осадках Черного моря рассчитаем, приняв для этого несколько найденных значений  $D$  (см<sup>2</sup>/сек): 2,4; 3,0; 3,3 и 5,5 (см. табл. 39), а  $\tau = 8000$  лет.

Результаты расчета приведены на рис. 22.

На этом рисунке обнаруживается хорошее совпадение рассчитанных и наблюдаемых значений хлора по всей длине колонок. Отклонение при  $D = 5,5 \text{ см}^2/\text{сек}$  объясняется завышенным его значением, о чем было сказано выше.

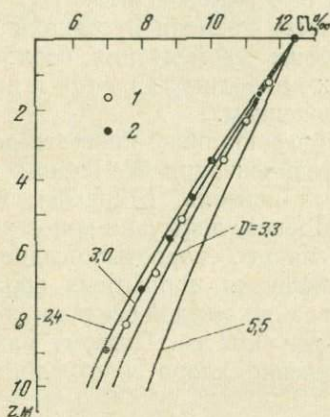


Рис. 22. Рассчитанное (линии) и наблюдаемое (кружки) распределение хлора по вертикали в иловых водах колонок 8 (1) и 12 (2) в Черном море

Проведенный расчет показал, во-первых, что формирование распределения хлора по вертикали в осадках Черного моря происходило главным образом в результате процесса диффузии, вызванного осолонением вод моря, во-вторых, что седиментация не вносит существенных искажений в процесс диффузии и, в-третьих, подтвердил, что экспериментально найденные коэффициенты диффузии ионов хлора в морских осадках близки к тем, которые имеют место *in situ*.

#### § 4. Модельные исследования, имитирующие условия *in situ*<sup>1</sup>

Как уже упоминалось, для нас представляло исключительный интерес проследить влияние диффузии на формирование солевого состава иловых вод Черного моря и, в частности, ее влияние на явление катионного обмена. Результаты одного из таких опытов, приведенные в табл. 34, обсуждались выше. Особенность этого опыта заключается в порядке размещения образцов. Дело в том, что обычно образцы отрезков из колонок помещаются в экспериментальные цилиндры сообразно с их расположением в толще черноморских отложений, т. е. сверху илы, пропитанные более солеными водами (океанические и средиземноморские образцы), внизу менее солеными (образцы Черного и Балтийского морей). В опыте же, помещенном в табл. 34, мы изменили порядок на обратный с тем, чтобы исключить предполагаемое перемещение более тяжелых вод

<sup>1</sup> Описание результатов опытов по распределению  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  см. табл. 34 и 35.

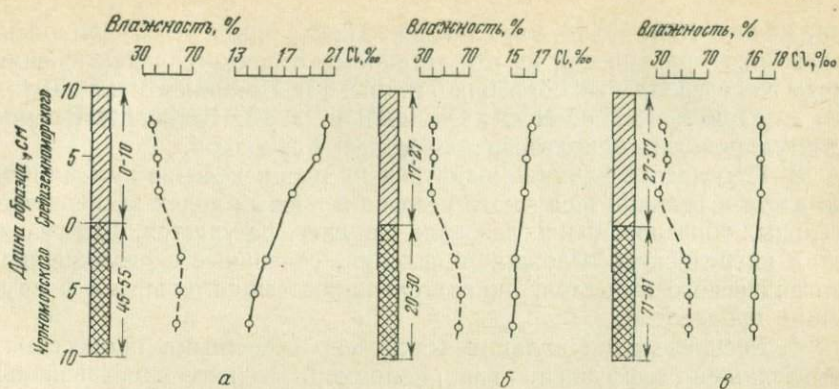


Рис. 23. Распределение хлора (—) и влажности (---) в зависимости от продолжительности опыта в экспериментальных образцах

а) 40 дней; б) 3 мес. 20 дней; в) 11 мес.

вниз под действием гравитационных сил. Как следует из данных этого опыта, диффузия ионов протекала так же, как и во всех других опытах, т. е. от больших концентраций к меньшим и гравитационного перемещения воды не наблюдалось.

Для дальнейшего изучения диффузии ионов хлора и других элементов в зависимости от времени, а также для оценки влияния осмоса были поставлены три серии опытов. В каждой серии в контакт были приведены отрезки колонок осадков из Средиземного и Черного морей<sup>1</sup>. Продолжительность экспозиции для первой серии составила 1 мес. 10 дней, для второй серии — 3 мес. 20 дней и для третьей серии — 11 мес. Экспозиция проводилась в термостате при  $+5^{\circ}\text{C}$ . Техника проведения опытов была такая же, как описано выше. По истечении указанных сроков из каждого образца отбиралось по три пробы, в которых определялась влажность и выделялась иловая вода. В последней определялись хлор, аммоний, кальций и щелочной резерв. Результаты этих опытов показали следующее.

1. Ионы хлора перемещаются в результате диффузии из образца с большей концентрацией (Средиземное море) в образцы с меньшей (Черное море). Концентрация хлора постепенно выравнивается со временем от первого образца к третьему; в последнем концентрация хлора почти одинакова по всему образцу (рис. 23).

2. Влажность исследованных образцов после опыта остается близкой к первоначальной влажности и не выравнивается подобно хлору. Судить точно о том, насколько изменилась влажность образца за время опыта по сравнению с первоначальной без нарушения целостности образцов не представляется возможным (см. примеча-

<sup>1</sup> Опыты были поставлены во время 18-го рейса нис «Михаил Ломоносов» в 1965—1966 гг.

ние на стр. 180). Но то, что влажность после опыта не выровнилась, указывает практически на отсутствие осмотического передвижения воды в исследованных образцах (см. рис. 23). По-видимому, в опытах В. А. Приклонского, Н. А. Окниной и Н. П. Затенацкой осмос стимулировался использованием солевых экранов.

3. Проследить влияние диффузии на распределение аммонийного азота и величин щелочного резерва в иловых водах экспериментальных образцов, как и следовало ожидать, не удастся. Диффузию этих ингредиентов осложняют явления, связанные с разложением органического вещества, окислительно-восстановительными и другими процессами.

4. Распределение кальция обеспечено обменными процессами, вызванными диффузией. Так, например, только наметившийся катионный обмен между ионами  $\text{Na}^+$  и  $\text{Ca}^{2+}$  в опыте при малой продолжительности, представленном в табл. 34, проявился более четко в опытах при большей продолжительности (см. табл. 35). В табл. 35 и на рис. 23 приведены данные двух опытов из серии продолжительностью 3 мес. 20 дней и 11 мес. Дополнительно был поставлен опыт с образцами Черного моря и Тихого океана с экспозицией 16 мес. Из данных табл. 35 видно, что в иловых водах со временем происходит значительное накопление обменного  $\text{Ca}^{2+}$ . Обсуждение опыта приведено ранее.

Изложенные результаты специальных экспериментальных исследований диффузии (определения коэффициента диффузии) и других явлений на моделях могут рассматриваться как первая попытка изучения в лабораторных условиях процессов, развивающихся в морских осадках *in situ*.

## ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ, МИГРАЦИИ И НАКОПЛЕНИЯ ГАЛОГЕНОВ В ИЛОВЫХ ВОДАХ И ОСАДКАХ РАЗНОГО ТИПА

Рассмотрению вопросов распределения галогенов в различных средах посвящена обширная литература. Океан, его воды и осадки являются, как известно, областью накопления галогенов. К настоящему времени собран значительный материал о содержании их в водах морей и океанов [84, 143, 153, 213, 320—342 и др.], в атмосфере [343—349 и др.], в организмах [233, 350—356 и др.]. До последнего времени меньше всего сведений было о распределении галогенов в современных морских и океанических осадках и иловых водах. Имеющиеся данные в отношении отдельных элементов этой группы неравноценны. Так, если о хлоре сведений сравнительно много [11—15, 17, 19, 21, 23, 28, 29, 32—35, 39, 42—44, 49, 50, 54, 55, 57], то о бrome и иоде значительно меньше [2, 84, 132, 357—359], о фторе в осадках они единичны [360—364], а о распределении его в иловых водах до наших работ не было совсем.

Вместе с тем вопрос о поведении галогенов в процессе диагенеза представляет бесспорный интерес, что отмечалось многими исследователями, например Л. А. Гуляевой и Е. С. Иткиной [365], Винчестером и Дьюком [366], и др.

Такой пробел в некоторой степени восполняет наша книга «Геохимия галогенов в морских и океанских осадках и иловых водах» [48], в которой собран материал о распределении галогенов в иловых водах и осадках трех океанов и ряда морей. Многие данные были получены впервые.

В этом разделе приводятся краткие сведения о галогенах, заимствованные из этой книги, необходимые для характеристики иловых вод и происходящих в осадках процессов. Приведены также новые, полученные после выхода в свет книги, данные о содержании иода в осадках шельфа Южной Америки, фтора в глубоких слоях осадков, полученных при бурении дна Тихого океана, о накоплении фтора в фосфатном материале.

Нам представляется, что галогены являются прекрасными индикаторами генезиса природных вод и многих процессов, в частности процессов диагенеза морских осадков.

## ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ХЛОРА В ИЛОВЫХ ВОДАХ ГЛУБОКОВОДНЫХ И ОКРАИННЫХ ОБЛАСТЕЙ ОКЕАНА И ВНУТРИКОНТИНЕНТАЛЬНЫХ МОРЕЙ

В процессе осадкообразования огромное количество хлора и других химических элементов вместе с морской водой переносится в осадки. Как показали недавние исследования осадков, полученных при глубинном бурении дна океана, количество в них воды, даже на глубине сотен метров от поверхности дна, составляет 40—50% [54, 367].

Для выяснения вопроса о том, как распределяется хлор между захваченной при седиментации водой и твердой частью ила, было исследовано содержание его в отжатой иловой воде и в осадке в целом. Было определено также общее количество содержащегося в осадках растворенного хлора. Данные, приведенные в табл. 42, показывают, что основное количество хлора (до 97—99%) содержится в растворенной форме в иловой воде, с твердой частью

Таблица 42

Распределение хлора между твердой частью осадка и иловой водой

Район отбора осадков	Слой в колонке, см	Влажность, %	Содержание хлора, % на абсолютно сухую навеску			% хлора в ило- вой вод. от об- щего хлора в осадке
			осадок*	водная вытяж- ка**	иловая вода**	
<i>Глинистые осадки</i>						
Индийский океан, ст. № 4929	10—20	63,2	3,44	3,27	3,36	97,7
Балтийское море, ст. № 980	10—20	71,8	2,50	2,34	2,42	96,8
<i>Известковые осадки</i>						
Индийский океан, ст. № 4951	10—20	60,3	2,96	2,89	2,89	97,6
Аравийское море, ст. № 4854	10—20	51,3	1,95	1,88	1,93	99,0
Атлантический океан, ст. № 1033	10—20	44,9	1,58	1,50	1,55	98,0
<i>Красные глины</i>						
Тихий океан, ст. № 4241	0—42	46,7	1,72	1,63	1,70	98,8
То же ст. № 3983	0—10	62,1	3,20	3,13	3,19	99,5
То же ст. № 3893	0—42	63,6	3,46	3,32	3,38	97,8

\* Определено после разложения пробы сплавлением с NaOH, как это описано в гл. III.

\*\* Навеска 5 г ила натуральной влажности отмывалась горячей водой до отрицательной реакции на хлор. В полученном растворе хлор определен аргентометрически. Результаты пересчитаны на сухой ил.

\*\* Содержание хлора в иловой воде пересчитано на абсолютно сухую навеску, исходя из известной влажности, пренебрегая связанной водой.

осадка связано не более 3% всего хлора в осадках. Эти сведения хорошо согласуются с данными, приведенными Бене [132].

Сравнение величин содержания хлора в иловых водах с количеством растворимого хлора, полученного отмытием навески ила, как это следует из данных табл. 42, показывает отсутствие заметной его сорбции морскими осадками, что подтверждается и данными С. В. Бруевича и Е. Г. Виноградовой [10] и других авторов.

Таким образом, высокая растворимость соединений хлора, отсутствие в условиях морской среды заметной сорбции его осадками дает основание считать, что распределение хлора в иловых водах практически отражает его распределение в морских осадках в целом.

Анализ накопленных к настоящему времени данных позволяет выделить два основных типа распределения хлора в иловых водах по вертикали.

1. В содержании хлора наблюдаются небольшие, в пределах  $0,5-1,5\text{‰}$ , колебания. Такое распределение имеет место в осадках океана и открытых морей, свободно соединяющихся с океаном, типа Охотского, Берингова, Норвежского, Аравийского и др. В морях Средиземном и Красном колебания концентрации хлора несколько больше и достигают  $3\text{‰}$ .

Как показали полученные нами данные, максимальные колебания средних величин концентраций хлора с глубиной для иловых вод Тихого и Атлантического океанов составляют соответственно только  $0,36$  и  $0,30\text{‰}$ , тогда как для Индийского —  $1,18\text{‰}$  [19].

Большие величины колебаний хлора в иловых водах Индийского океана свидетельствуют о том, что его гидрологический режим на протяжении сравнительно недавнего периода геологической истории испытывал небольшие изменения, связанные с географическими и климатическими особенностями этого бассейна. Таким образом, исследованная северная и центральная части Индийского океана в историческом плане характеризуются в общих чертах меньшей, по сравнению с Тихим и Атлантическим океанами, устойчивостью гидрологического режима.

Сравнительно большие колебания концентрации хлора с глубиной в иловых водах Красного моря связаны, по-видимому, с жарким и сухим климатом окружающих море районов и с усилением или ослаблением процесса испарения на протяжении исследованного отрезка его геологической истории.

2. Содержание хлора в иловых водах по вертикали закономерно понижается. Такое распределение хлора было обнаружено во внутриконтинентальных морях типа Черного и Балтийского и в прилегающих к берегам районах открытых морей (Норвежского).

В исследованной 10-метровой толще осадков Черного моря содержание хлора в иловых водах понижалось с глубиной с  $12,3\text{‰}$  в верхних слоях до  $4,0-6,8\text{‰}$  в слоях на глубине 8—10 м. Найденные низкие величины хлорности иловых вод глубинных горизонтов подтверждают концепцию А. Д. Архангельского и Н. М. Страхо-

ва о сильном опреснении Черного моря в новоевксинскую эпоху [12, 17, 34, 37, 217].

По данным Кулленберга, в колонках осадков Балтийского моря хлорность понижалась с  $15^{0/00}$  в верхней части колонки до  $6^{0/00}$  на глубине 12 м, что связано со сбросом талых ледниковых вод, повлиявших на гидрологический режим моря в геологическом прошлом [28, 29].

Полученные нами данные о понижении хлорности иловых вод с 18,9 до  $14,8^{0/00}$  в колонках из Норвежского моря, взятых на разрезе к северо-западу от берегов Норвегии, свидетельствуют о существовании в геологическом прошлом в месте взятия этих колонок бассейна, находившегося под опресняющим влиянием ледниковых вод [44]. Эти соображения подтверждаются изучением фауны соответствующих осадков, проведенным по нашей просьбе Х. М. Саидовой, а также данными шведских и норвежских ученых, исследовавших аналогичные колонки осадков Норвежского моря [368].

Таким образом, вертикальное распределение хлора в иловых водах дает в известной степени представление о гидрологическом облике бассейна в прошлом. Неясным, однако, оставался вопрос о том, как первоначальные величины хлорности искажались диффузией, особенно при наличии больших градиентов концентраций.

Проведенные экспериментальные работы, результаты которых изложены в главе IX, позволили определить коэффициенты диффузии ионов хлора в осадках разных водоемов, оценить ее роль в распределении хлора, а также в формировании солевого состава иловых вод в целом.

Анализ большого фактического материала и полученных экспериментальных данных привел нас к следующему заключению. Вертикальное распределение хлора в иловых водах дает возможность судить о гидрохимической истории бассейна. Эта особенность хлора как индикатора палеосолености бассейна седиментации обусловливается, во-первых, его химическими свойствами (высокой растворимостью его солей, отсутствием способности, при существующих рН к сорбции, устойчивостью к изменению физико-химических условий); во-вторых, соответствием между наблюдаемым распределением хлора в иловых водах, с одной стороны, и характером осадков, распределением фауны, физико-географической обстановкой, с другой. Однако процесс диффузии искажает первоначальную концентрацию хлора в иловых водах, но в океанах и открытых морях, где градиенты концентраций хлора малы, диффузия будет менее эффективно выравнивать первоначальное его распределение. При больших градиентах концентраций хлора, таких, которые имеют место в Черном, Балтийском и других внутриконтинентальных морях и окраинных участках открытых морей, диффузия играет решающую роль в его распределении<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Иловые воды не полностью сингенетичны вмещающим их слоям осадков вследствие перемещения вод вверх под действием уплотнения осадков. Оценить количественно влияние этого фактора пока не представляется возможным.

Это необходимо учитывать при попытках реконструкции по солености (хлорности) древних водоемов. Наличие закономерного понижения хлорности в вертикальном разрезе толщи осадков указывает на существование в прошлом на месте современного моря более пресного бассейна, но наблюдаемая в иловых водах в настоящее время хлорность не соответствует хлорности вод древнего водоема, так как она изменена диффузией ионов хлора.

## Глава XI

### РАСПРЕДЕЛЕНИЕ И НАКОПЛЕНИЕ БРОМА В ИЛОВЫХ ВОДАХ РАЗНОГО ТИПА

Как известно, близкие радиусы ионов хлора и брома обуславливают и близкие их химические свойства, совместное нахождение и миграцию в земной коре.

Существует немного процессов, разделяющих эти два элемента, и сред, где расходятся пути их миграции и накапливается хлор или бром. Разделение хлора и брома происходит вследствие большей растворимости солей брома, когда при испарении морской воды в отчлененных участках бром остается в остаточном растворе, а хлор выпадает в виде солей. В меньшей степени их разделение происходит благодаря связыванию брома органическим веществом, что приводит к относительному накоплению брома в почвах, торфах и илах [48, 84, 283, 358].

Воды открытого океана отличаются устойчивостью отношения хлора к бром, которое считается нормальным и составляет 293 [369, 370].

Определение количества брома в осадках разного типа и в соответствующих иловых водах показало, что он содержится в основном в иловых водах. Так, доля брома в иловых водах составляет 82 — 93% и только в одном случае 72% от всего брома, содержащегося в глинистых, известковых и кремнистых осадках.

В связи с таким распределением брома между жидкой и твердой частью осадка абсолютное содержание его в морских осадках определяется в первую очередь их влажностью и минерализацией водоема.

Распределение брома в иловых водах изучалось нами в Тихом, Индийском и Атлантическом океанах и Беринговом, Охотском, Красном, Черном, Азовском и Балтийском морях. Полученные результаты представлены частично в таблицах второго раздела и полностью в прежних публикациях [32—37, 39—42, 48, 169]. Описание исследованных осадков и некоторые сведения о них даны по П. Л. Безрукову, А. П. Лисицыну, В. П. Петелину, Н. С. Скорня-

ковой, Аренису, М. В. Кленовой и др. [178, 179, 181—184, 186, 371—374].

Концентрация брома в осадках разного типа колеблется от 0,006 до 0,013% на сухой осадок ( $\text{Cl}^-/\text{Br}^-$  находится в пределах 291—215), в иловых водах океана и открытых морей от 0,062 до 0,076‰ ( $\text{Cl}^-/\text{Br}^-$  равно 300—270). Содержание брома и отношение  $\text{Cl}^-/\text{Br}^-$  в иловых водах поверхностных осадков разных типов во всех трех океанах практически одинаково. Отношение  $\text{Cl}^-/\text{Br}^-$  при этом не отличается от нормального. Так, среднее значение  $\text{Cl}^-/\text{Br}^-$  для иловых вод Тихого океана составляет 291, Индийского — 293, Атлантического — 294. Для иловых вод глинистых илов оно равно 290, красных глин — 298, карбонатных илов — 293, диатомовых — 291. Относительная концентрация брома в океанических иловых водах (морского типа) по вертикали испытывает некоторые колебания, но существенного увеличения даже на значительных глубинах в осадках, как правило, не наблюдается.

Факторами, влияющими на относительное накопление брома и вызывающими сдвиг отношения  $\text{Cl}^-/\text{Br}^-$  в осадках и иловых водах, являются количество и качество содержащегося в осадках органического вещества. Это определяет районы океана и морей, где можно ожидать его накопления. Повышение концентрации брома в иловых водах осадков, обогащенных органическим веществом, не всегда начинается уже с самых верхних слоев осадка. В связи с этим прямая зависимость между количеством органического вещества в поверхностном слое осадка и содержанием в иловой воде брома в ряде случаев не наблюдается.

Концентрация брома заметно повышена при условии интенсивного разложения органического вещества, о котором свидетельствует накопление продуктов его разложения в иловых водах (в них при этом повышено содержание аммония и величина щелочного резерва). Это условие соблюдается в поверхностных иловых водах Балтийского моря, впадины ТИНРО и др. В иловых водах из верхних слоев осадков с высоким содержанием органического вещества в Черном и Азовском морях, напротив, повышения концентрации брома не наблюдается. Эти данные еще раз подчеркивают влияние на процесс накопления брома качественного состава органического вещества, его стабильность или способность минерализоваться. Относительно устойчивое органическое вещество (гумины и битумы) способно извлекать и удерживать значительные количества брома и иода, что было показано при изучении осадков озер [375].

Закономерное повышение концентрации брома и понижение отношения  $\text{Cl}^-/\text{Br}^-$  начинает четко проявляться только в иловых водах более глубоких слоев осадков. Накопление брома и, еще в большей степени, иода в иловых водах по вертикали происходит по мере минерализации органического вещества в осадках и перехода продуктов его минерализации в иловые воды. В табл. 21, 24 и 26 были приведены данные, показывающие увеличение в иловых водах концентраций брома, аммонийного азота, величин щелоч-

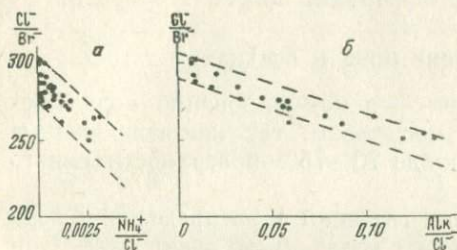


Рис. 24. Изменение отношения  $Cl^-/Br^-$  в зависимости от отношений  $NH_4^+/Cl^-$  (а) и  $Alk/Cl^-$  (б) в иловых водах осадков, обогащенных органическим веществом из впадины ТИНРО, района шельфа Охотского моря и Курило-Камчатского желоба

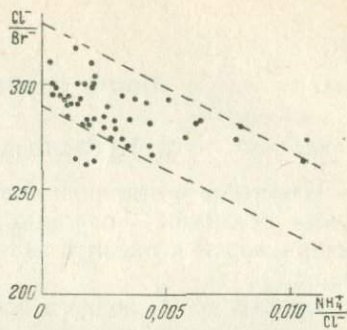


Рис. 25. Изменение отношения  $Cl^-/Br^-$  в зависимости от отношения  $NH_4^+/Cl^-$  в иловых водах Черного моря

ного резерва, а также преобразование всего солевого комплекса этих вод. На рис. 24 показана зависимость накопления брома (понижение  $Cl^-/Br^-$ ) в иловых водах Охотского моря от повышения в них величин  $NH_4^+/Cl^-$  и  $Alk/Cl^-$ . На рис. 25 показана зависимость между  $Cl^-/Br^-$  и  $NH_4^+/Cl^-$  в исследованных иловых водах Черного моря.

Таким образом, повышение концентрации брома происходит в хлоридно-щелочных и хлоридно-натрий-кальциевых иловых водах, которые образуются (см. гл. VI и VII) при диагенезе осадков, обогащенных органическим веществом. В глубинных слоях таких осадков, распространенных в окраинных районах открытых морей (Охотском, Беринговом, Норвежском), окраинных впадинах и котловинах, во внутриконтинентальных морях (Черном, Азовском, Балтийском и др.), накопление брома в иловых водах приводит к понижению отношения  $Cl^-/Br^-$  до 250 и ниже. Как будет показано далее, бром в морских иловых водах и осадках концентрируется в относительно меньшей степени, чем иод. Отношения  $Cl^-/Br^-$  и  $Br^-/I^-$  в рассмотренных иловых водах близки к соответствующим отношениям в некоторых типах пластовых иод-бромных вод. Отношения  $Cl^-/Br^-$  и  $Br^-/I^-$  в обогащенных органическим веществом осадках того же порядка, что и в осадочных породах морского генезиса [365, 376—381].

## ИОД В ОСАДКАХ И ИЛОВЫХ ВОДАХ

## § 1. Распределение иода в осадках

Известное в природе явление — аккумулярование иода морскими осадками — огромно по масштабам, так как современные осадки морей и океанов занимают до 70—75% поверхности земного шара.

Однако до последнего времени сведений о распределении иода в морских илах, тем более в иловых водах, было очень мало. Они сводились в основном к данным А. П. Виноградова [2] о содержании иода в поверхностных осадках окраинных районов морей и единичным данным Н. В. Тагеевой и М. М. Тихомировой [49, 50] о иоде в иловых водах поверхностного слоя прибрежных осадков Каспийского, Черного и Гренландского морей.

В самые последние годы были опубликованы результаты наших исследований о распределении иода в осадках и иловых водах глубоководных районов Тихого, Атлантического и Индийского океанов и некоторых морей [45, 48]. В настоящее время получен материал о значительном накоплении иода в осадках одного из самых продуктивных районов Мирового океана — шельфа Южной Америки.

Из данных табл. 43 и рис. 26 следует, что в глубоководных бедных органическим веществом (океанических) осадках и иловых водах количество иода больше там, где несколько выше содержание органического вещества, т. е. в глинистых илах. При этом осадки всех трех рассматриваемых типов имеют большое и примерно одинаковое количество тонкой фракции ( $\leq 0,01$  мм).

Среднее содержание иода по всем океаническим пробам для всех типов осадков составляет  $8,37 \cdot 10^{-3}\%$ , что на два порядка выше среднего его содержания в осадочных породах ( $8,0 \cdot 10^{-5}\%$ ) и примерно в земной коре ( $1 \cdot 10^{-4}\%$ ).

Накопление иода в пелагических осадках океана в условиях крайне медленного темпа осадкообразования происходит, по-видимому, главным образом за счет сорбционных процессов, обусловленных высокой степенью дисперсности этих осадков. Высокая сорбционная способность красных глин, в частности, была подтверждена экспериментально. Из пробы океанической воды, в которую был введен иод (в виде  $KJ$ ), за полгода экспозиции 93% всего иода было поглощено осадком. В другом опыте с той же пробой, но после нарушения естественного состояния осадка промыванием водой, его сорбционная способность резко понизилась и поглотилось только 19,6% введенного в пробу иода. Эти данные в настоящее время подтверждаются нашими новыми опытами на разнообразных пробах глубоководных океанических осадков.

Высокая концентрация иода наблюдается в осадках, обогащенных органическим веществом ( $C_{орг} = 5—10\%$  и выше), распростра-

## Содержание иода в иловых водах и вмещающих осадках различного типа

Водоем	Осадки $n \cdot 10^{-3}$ , % на абсолютно сухую навеску	Иловые воды $n \cdot 10^{-4}$ , г/кг
<i>Известковые осадки</i>		
Тихий океан	—	11,30 (4)
Индийский океан	3,98 (7)	3,70 (5)
Атлантический океан	3,75 (4)	5,87 (6)
Средиземное море	1,63 (8)	2,46 (5)
Среднее для океанических осадков	3,90 (11)	5,42 (12)
Среднее по всем известковым осадкам	2,94 (19)	4,58 (17)
<i>Красные глины</i>		
Тихий океан	2,88 (4)	5,54 (12)
Индийский океан	—	5,85 (4)
Атлантический океан	—	4,40 (5)
Среднее для красных глин	2,88 (4)	5,33 (21)
<i>Глинистые осадки серые</i>		
Тихий океан	24,72 (4)	—
Индийский океан	11,28 (2)	17,6 (6)
Красное море	3,55 (4)	2,54 (5)
Балтийское море	10,11 (2)	6,60 (3)
Среднее для океанических глинистых осадков	20,24 (6)	17,6 (6)
Среднее по всем глинистым осадкам	12,99 (12)	9,86 (14)
Четвертичные осадки Черного моря	3,32 (18)	23,88 (26)
Среднее по всем типам океанических осадков	8,37 (21)	7,25 (39)
Среднее по всем пробам	5,34 (53)	12,16 (78)

Примечание. В скобках указано число исследованных образцов.

ненных в мелководных окраинных областях океана, открытых и внутриконтинентальных морей. Так, по данным А. П. Виноградова [2], в илах Баренцева моря содержится  $29,7 \cdot 10^{-3}\%$  иода, Каспийского —  $10,9 \cdot 10^{-3}\%$ , Карского —  $6,2 \cdot 10^{-3}\%$ , Белого —  $4,8 \cdot 10^{-3}\%$ , Черного —  $2,99 \cdot 10^{-3}\%$ . В исследованных нами илах Балтийского моря обнаружено  $10,11 \cdot 10^{-3}\%$  иода (см. табл. 43). Особенно высокое содержание иода было обнаружено в осадках шельфа Чили, где оно достигало  $35 \cdot 10^{-3}\%$ , и несколько ниже в осадках шельфа Перу —  $11,6 \cdot 10^{-3}\%$ .

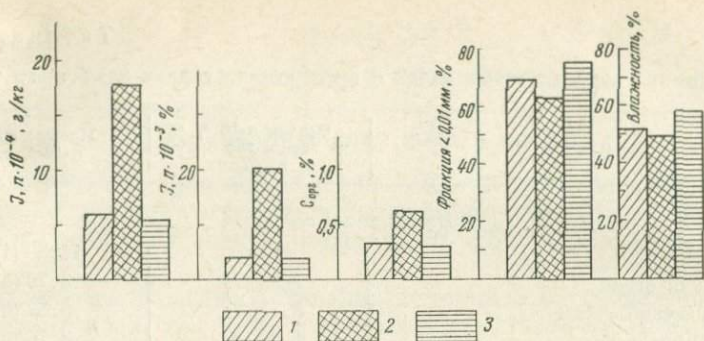


Рис. 26. Гистограмма среднего содержания иода в иловых водах и средних содержаний иода, органического углерода, фракции  $< 0,01$  мм и влажности в океанических осадках

1 — известковых; 2 — глинистых; 3 — красных глинах

Прямая зависимость между содержанием иода и органического вещества в осадках в ряде случаев, так же как и для брома, нарушается под влиянием ряда факторов (гранулометрического состава осадков, качества органического вещества и др.). Те же явления наблюдаются и в других средах, в частности в осадочных породах [365, 377, 378, 382].

Данные о содержании иода в морских организмах приведены в работах [350, 351, 354—356, 383, 384 и др.], из которых следует, что иод, как и бром, прочно в них связаны. Иод в организмах находится главным образом в тирозинах и тироксине [324, 385].

В отношении влияния физико-химических условий на процессы накопления иода осадками намечается аналогия с почвами [283]. В окисленных глубоководных осадках ( $E_h$  равно 400, 600 мв) с нейтральной или слабокислой реакцией среды условия способствуют миграции иода, тогда как восстановительные условия глинистых серых илов океана и морей ( $E_h$  лежит в области примерно от —200 до —300 мв) с щелочной реакцией приводят к большему накоплению иода.

В вертикальном распределении иода в осадках различных водоемов (Средиземном и Красном морях, Индийском океане) не наблюдалось четкой закономерности. Только в осадках Черного моря (по всей его площади) и в мелководных прибрежных осадках других морей содержание иода с глубиной закономерно понижалось.

## § 2. Распределение и накопление иода в метаморфизированных иловых водах

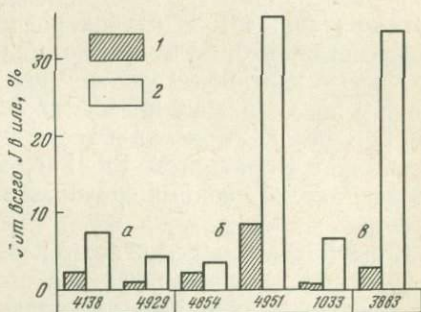
Изучение распределения иода между осадком и иловой водой показало, что основное его количество в поверхностных осадках находится в твердой фазе. В иловую воду в начальной стадии диagenеза переходит всего несколько процентов от общего количества иода в осадках. С глубиной по колонкам количество иода, перехо-

дящего в иловые воды, увеличивается, особенно в Черном море. Опыты показали, что часть иода в твердой фазе связана прочно и при промывании переходит в воду. Так, концентрация иода в водной вытяжке (от 3—7 до 30%) больше, чем в соответствующей иловой воде, что для разных типов океанических осадков приведено на рис. 27. Характер связи иода с твердой фазой осадков окончательно пока не ясен.

Среднее содержание иода в иловых водах морского типа, как это следует из табл. 43,  $\sim 7 \cdot 10^{-4}$  г/кг, что близко к средней величине, полученной Н. В. Тагеевой и М. М. Тихомировой [50] для иловых вод Северного Ледовитого океана и Гренландского моря и более чем на порядок выше его концентрации в морской воде ( $5 \cdot 10^{-5}$  г/кг). Содержание иода в иловых водах разных водоемов колебалось в широких пределах: от количеств, близких к его концентрации в морской воде ( $7 \cdot 10^{-5}$  г/кг), до величин в 160 раз больших ( $7,95 \cdot 10^{-3}$  г/кг). Низкое среднее содержание иода было в иловых водах Красного ( $2,54 \cdot 10^{-4}$  г/кг) и Средиземного ( $2,46 \cdot 10^{-4}$  г/кг) морей, высокая средняя концентрация иода наблюдалась в иловых водах Балтийского ( $6,6 \cdot 10^{-4}$  г/кг) и Черного ( $2,39 \cdot 10^{-3}$  г/кг) морей (см. табл. 43).

Рис. 27. Гистограмма количеств иода, переходящего в иловую воду (1) и в водную вытяжку (2) в осадках разного типа

а — глинистый ил; б — известковый ил; в — красная глина



Повышенное по сравнению с морской водой содержание иода и повышенные значения  $J^-/Cl^-$  в иловых водах в большинстве случаев возрастают по вертикали в несколько раз, а в метаморфизованных хлоридно-щелочных и хлоридно-натрий-кальциевых более чем в 100 раз. Особенно высокие значения концентрации иода ( $7,95 \cdot 10^{-3}$  г/кг) и отношения  $J^-/Cl^-$  ( $1,01 \cdot 10^{-3}$ ) наблюдались в хлоридно-натрий-кальциевых водах новоевксинских осадков Черного моря. В эти воды переходит до 38% всего содержащегося в осадках иода. В них возрастает и концентрация брома, но в гораздо меньшей степени, и отношение  $Br^-/J^-$  уменьшается.

Таким образом, обогащение осадков окраинных областей и внутриконтинентальных морей иодом и переход при диагенезе значительных его количеств в метаморфизованные иловые воды приводит к накоплению в них иода до концентраций того же порядка, что и в пластовых водах [386]. Последнее указывает на генетическую связь этих вод.

## ФТОР В ОСАДКАХ И ИЛОВЫХ ВОДАХ

## § 1. Распределение фтора в глубоководных осадках океана и внутриконтинентального моря

Фтор содержится во всех породах земной коры [144, 365, 387—389], в почвах [283], речных и озерных водах [390, 391], в водах пластовых [392], в морских и океанических [329, 342], в осадках [360—362], в наземных и морских организмах [352, 383, 393, 394 и др.], в атмосфере [366].

Фтор представляет интерес как элемент, играющий большую роль в организмах и имеющий, благодаря своим свойствам, все возрастающие перспективы в науке и технике. Это привело к появлению за последние 20 лет довольно большого количества работ по химии и геохимии фтора [361—363, 395 и др.]. Знакомство с этими работами показало, что меньше всего сведений имеется о распределении фтора в области океана.

Проведенные нами исследования показали, что содержание фтора в разных по типу донных осадках различных водоемов однообразно (табл. 44). В глубоководных осадках океана среднее для фтора составило 0,054% при колебаниях 0,031—0,071% [46], в осадках внутриконтинентального Черного моря — в среднем 0,055%, при том же диапазоне колебаний [48]. Эти данные о концентрации фтора в осадках океана близки к полученным Шепердом [360] и особенно Коритнигом [362] и отличаются от данных Серафима [364] как более низкими средними значениями, так и меньшим разбросом.

В глубоководных осадках океана связи между концентрацией фтора и содержанием органического вещества, карбонатов, пелитовой фракции и обогащением осадков вулканогенными минералами не наблюдается. Фтор в этих осадках связан, по-видимому, с минералами, распространенными в разных по гранулометрическому составу фракциях осадка. По мнению некоторых исследователей (Корренс [363]), фтор входит в кристаллическую решетку слюд, роговой обманки, биотита, апатита и других минералов, замещая ионы  $\text{OH}^-$ .

В поверхностных осадках Черного моря концентрация фтора немного выше (0,065—0,066%) в областях с наибольшим содержанием органического вещества (рис. 28), где выше количество и тонких фракций. С ними здесь, по-видимому, связано основное количество фтора.

Расчеты показали [46, 47], что среднее количество фосфора, содержащегося в глинистых и известковых осадках океана и Черного моря, может связать в виде фторапатита около  $\frac{1}{5}$  всего фтора, в красных глинах океана — около  $\frac{2}{5}$ .

В распределении фтора в осадках до глубины 7 м от поверхности дна как в океанах, так и в Черном море определенной зако-

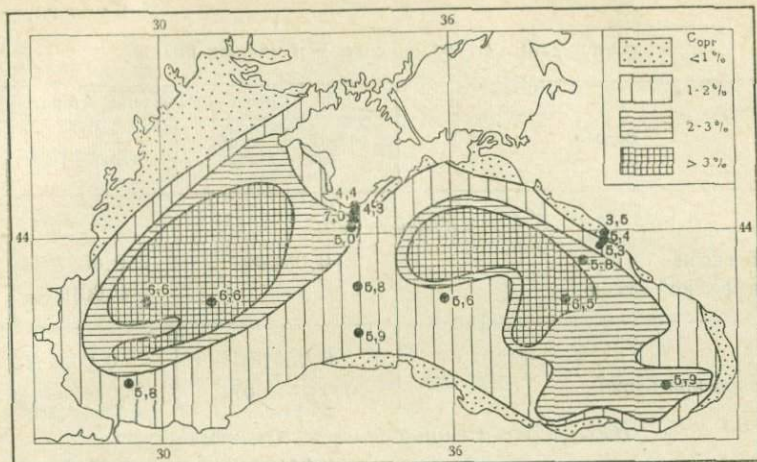


Рис. 28. Распределение фтора ( $\mu \cdot 10^{-20}\%$ ) в поверхностных осадках Черного моря на фоне распределения  $C_{орг}$  [247]

номерности не наблюдалось. Совсем недавно нам удалось исследовать содержание фтора в осадках Тихого океана на глубине до 130 м от поверхности дна. Пробы этих осадков из кернов двух буровых скважин были любезно предоставлены нам А. П. Лисицыным, участником экспедиции на судне «Гломар Челленджер».

Содержание фтора в кремнистых осадках на глубине  $\sim 90$  м от поверхности дна составляло 0,16%, что в несколько раз выше его концентрации в карбонатных осадках, которая была постоянна с глубиной, начиная, примерно, с 60 и до 130 м, и равнялась 0,020%. Полученные пока единичные данные показали, что содержание фтора на больших глубинах (100—130 м) того же порядка, что и среднее его содержание в верхних слоях четвертичных осадков [395а].

## § 2. Некоторые данные о накоплении фтора в фосфатном материале

В результате проведенных нами в последнее время исследований удалось проследить накопление фтора до высоких концентраций в фосфатном материале, распространенном в осадках районов высокой биологической продуктивности, в Тихом океане — на шельфе Южной Америки, в Атлантическом — у берегов Юго-Западной Африки.

Распределение фтора было исследовано в конкрециях, начиная от рыхлых фосфоритовых стяжений, где его концентрация составляет 1,54—1,65% на сухой осадок, и до плотных литифицированных образцов, содержащих 2,8—3,0% фтора; в костном материале различной степени фоссилизации, где содержание фтора повы-

## Содержание фтора в осадках и иловых водах

Водоем	Среднее содержание фтора	
	осадки, % на абсолютно сухую навеску	иловые воды, г/кг
<i>Красные глины</i>		
Тихий океан	0,054 (8)	0,0027 (11)
Атлантический океан	—	0,0016 (4)
Среднее	0,054 (8)	0,0024 (15)
Интервал колебаний	0,031—0,071	0,0011—0,0040
<i>Известковые и глинисто-известковые осадки</i>		
Тихий океан	0,051 (6)	0,0035 (5)
Атлантический океан	0,054 (1)	—
Индийский океан	0,054 (2)	0,0020 (1)
Среднее	0,052 (9)	0,0032 (6)
Интервал колебаний	0,037—0,062	0,0020—0,0048
<i>Глинистые осадки</i>		
Тихий океан	0,060 (1)	0,0052 (1)
Индийский океан	0,058 (1)	0,0023 (2)
Среднее	0,059 (2)	0,0033 (3)
Интервал колебаний	0,053—0,060	0,0020—0,0052
Среднее для океанических осадков	0,054 (19)	0,0027 (24)
Интервал колебаний	0,031—0,071	0,0011—0,0052
<i>Глинистые и глинисто-известковые осадки морей</i>		
Черное море	0,055 (35)	0,0010 (28)
Интервал колебаний	0,030—0,071	0,0000—0,0018
<i>Глинистые осадки морей</i>		
Балтийское море	0,038 (1)	0,0024 (2)
Интервал колебаний	—	0,0023—0,0025

Примечание. В скобках указано число учтенных образцов.

шалось от 1,19 до 2,56%; в чешуе (0,7%) и в рыхлых фекальных комках (1,5%). Полученные данные позволили наблюдать постепенное накопление фтора в конкрециях до фторапатитовой концентрации ( $F/P_2O_5$  равно 0,089 по весу). По мере литификации конкреций дальнейшее накопление в них фтора ( $F/P_2O_5$  равно

0,099—0,112) происходит, по-видимому, в виде флюорита, что подтверждается данными анализа иловых вод. Фтор в иловых водах рассматриваемых осадков района высокой биологической продуктивности достигает концентрации, в 3—4 раза превышающей среднее его содержание в иловых водах пелагических осадков океана и регулируется растворимостью  $\text{CaF}_2$ .

### § 3. Распределение фтора в иловых водах и перераспределение его в процессе диагенеза

Среднее содержание фтора в иловых водах океана составляет 0,0027 г/кг, отношение  $\text{F}^-/\text{Cl}^-$  равно  $13,8 \cdot 10^{-5}$ . Это примерно в 2 раза выше его концентрации в морской воде, где отношение  $\text{F}^-/\text{Cl}^-$  равно  $7 \cdot 10^{-5}$  [329] и только в отдельных случаях в придонных водах оно повышалось до  $9 \cdot 10^{-5}$  [342].

Содержание фтора в иловых водах океана составляет 1—2%, а в иловых водах Черного моря — десятые доли процента от всего его количества, находящегося в осадках, что связано с малой растворимостью соединений фтора, которая обуславливает распределение его и в других средах.

В иловых водах глинистых и известковых осадков океана содержание фтора выше соответственно 0,0033 и 0,0032 г/кг, чем в иловых водах из красных глин (0,0024 г/кг) (см. табл. 44). Содержание фтора повышено в иловых водах из осадков, обогащенных вулканогенным материалом. Так, средняя концентрация фтора из шести таких проб равна 0,0039 г/кг. Сами осадки в целом из районов вулканической деятельности фтором не обогащены. Вероятно выделяющийся с вулканическими эксгаляциями фтор (в виде газообразного  $\text{HF}$ ) не связывается в минералы в условиях океанических осадков, в то время как в водах, пропитывающих эти осадки, некоторое количество фтора удерживается.

В вертикальном распределении фтора в океанических иловых водах морского типа в большинстве случаев наблюдается небольшое повышение его концентрации в глубь отложений до 0,0040 г/кг и повышение отношения  $\text{F}^-/\text{Cl}^-$  параллельно увеличению концентрации калия и соответственно отношения  $\text{K}^+/\text{Cl}^-$  (рис. 29, а). Это связано с переходом фтора и калия в иловую воду в процессе подводного выветривания минералов (третий раздел).

Совсем другие закономерности наблюдаются в вертикальном распределении фтора в иловых водах внутриконтинентальных морей, что видно на примере Черного моря. Здесь содержание фтора закономерно понижается и на глубине 3—5 м в хлоридно-натрий-кальциевых иловых водах фтор из воды полностью исчезает. Понижение его концентрации с глубиной объясняется извлечением фтора из воды в процессе диагенеза, включающем преобразование минералов, в первую очередь — глинистых. В ходе этих процессов из иловой воды извлекается и калий, и отношение  $\text{K}^+/\text{Cl}^-$  понижается (рис. 29, б).

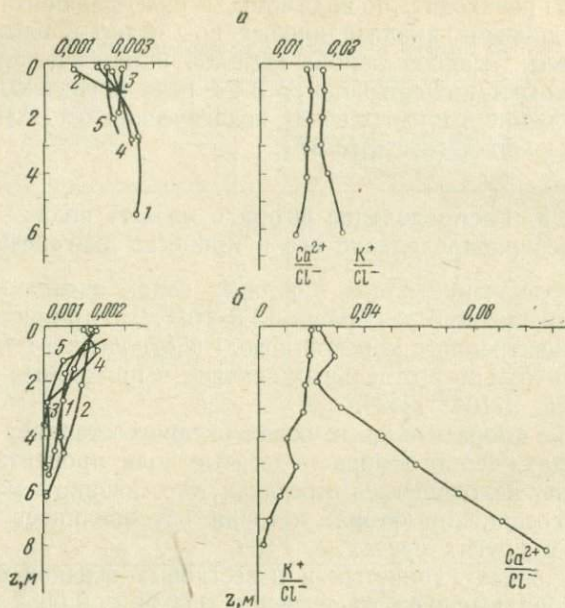


Рис. 29. Вертикальное распределение фтора (левые рисунки, по оси абсцисс —  $g/kg$ ) и изменение отношений  $K^+/Cl^-$  и  $Ca^{2+}/Cl^-$  в иловых водах Тихого океана (а) и Черного моря (б)  
 Станции в Тихом океане; 1—5117; 2—4241; 3—3893; 4—4325; 5—4011.  
 Станции в Черном море; 1—1295; 2—1302; 3—1307; 4—1309; 5—1317  
 $K^+/Cl^-$  и  $Ca^{2+}/Cl^-$  — усредненные данные по всем исследованным станциям

В водах хлоридно-натрий-кальциевого типа с пониженной минерализацией и резко возрастающим содержанием кальция возможно осаждение флюорита при действии одноименного иона кальция.

В закономерностях распределения галогенов между жидкой и твердой фазами осадка повторяются черты их распределения в земной коре. Для хлора, фтора, и, в значительной степени, брома первостепенную роль играет растворимость их соединений. Высокое ее значение для солей хлора и брома приводит к концентрированию практически всего хлора и до 80—90% брома в иловых водах, а низкая растворимость солей фтора влечет концентрирование почти всего фтора в твердой фазе осадков. Однако иод, несмотря на самую большую в ряду галогенов растворимость его соединений, накапливается в осадках.

Высокая сорбционная способность иода и связь его с живым веществом являются главными факторами, обуславливающими его накопление в осадках. Но процессы диагенеза, активно развивающиеся в морских осадках, обогащенных органическим веществом, приводят к перераспределению иода между твердой и жидкой фазами и переходу значительной части иода в иловую воду. В результате тех же процессов в иловых водах накапливается и бром.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Широкий размах океанографических исследований, развернувшихся в Советском Союзе в последние два десятилетия, позволил впервые получить большой и систематический материал о химическом составе вод, содержащихся в морских и океанических осадках.

В результате многолетних исследований было установлено, что в осадках современных морских и океанических водоемов содержатся иловые воды трех типов.

В пелагических осадках, различающихся химическим и минералогическим составом, но имеющих одну общую черту — бедность органическим веществом, распространены иловые воды, которые можно назвать водами «морского» типа. Их основной солевой состав в глинистых, известковых и кремнистых осадках имеет по горизонтали в поверхностном слое и по вертикали небольшие различия, существенно не изменяющие тип воды на протяжении сотен тысяч лет. К аналогичным выводам о составе иловых вод для более длительного отрезка времени, а именно до среднего миоцена, и сеномана, пришли американские ученые в результате проведенного ими в Тихом океане глубинного бурения.

Все эти данные о практическом постоянстве основного солевого состава иловых вод по вертикали отражают постоянство состава вод океана до среднего миоцена и сеномана.

Обнаруженные нами более тонкие изменения в содержании отдельных элементов солевого комплекса иловых вод океана дают представление о темпах и направлении процессов подводного выветривания, преобразования глинистых и других минералов и минерализации органического вещества.

Выяснено поведение в иловых водах основных катионов (натрия, калия, кальция и магния) в условиях подводного выветривания как в окислительной обстановке осадков океана, так и в восстановительной обстановке осадков окраинных районов открытых и внутриконтинентальных морей.

Полученная информация об изменении по вертикали величин щелочного резерва и концентрации аммония в иловых водах в мери-

диональном направлении для Тихого и Атлантического океанов, и в широтном — через все три океана, дает общее представление о минерализации органического вещества и о темпах метаморфизации иловых вод в масштабе всего Мирового океана.

По мере изменения физико-химической обстановки в осадках, при переходе из открытого океана к окраинным морям и далее — к их берегам, иловые воды по вертикали в глубь осадков изменяются под влиянием развивающегося процесса редукции сульфатов. Восстановление сульфатов, обеспеченное в этих окраинных осадках повышенным количеством органического вещества, являющегося основным источником химической энергии, это главный процесс, преобразующий весь солевой состав иловой воды.

В прибрежных осадках морей и океанов, на шельфе, в окраинных желобах и впадинах иловые воды в вертикальном разрезе интенсивно метаморфизируются и на глубине нескольких метров от поверхности дна полностью преобразуются в хлоридно-щелочные. Эти воды с минерализацией  $\sim 35$  г/кг почти бессульфатны, обладают высоким щелочным резервом, пониженной концентрацией щелочно-земельных металлов, обогащены бромом, иодом, аммонием и другими элементами и соединениями.

На основании теоретически и экспериментально обоснованной схемы метаморфизации иловых вод, согласно которой происходит образование в морских осадках вод хлоридно-щелочного типа, удалось показать первостепенную роль редукции сульфатов и впервые доказать, что высокий щелочной резерв морских иловых вод обеспечен именно выводом из солевого состава сильного аниона и замены его карбонатными и бикарбонатными ионами. Перестройка анионного состава солевого комплекса приводит к повышению рН и к осаждению  $\text{CaCO}_3$ .

Таким образом, полученные данные, как нам представляется, вносят некоторую ясность в существовавшие разноречивые представления о метаморфизации морской воды в осадках.

В основном эти положения о наиболее типичном и распространенном в морских осадках случае метаморфизации, приводящем к образованию иловых вод с высоким щелочным резервом, сводились к двум точкам зрения. Первая, основанная главным образом на теоретических соображениях, принадлежала А. Н. Бунееву. Она сводилась к тому, что направление метаморфизации иловых вод зависит от изменения активной реакции среды. В результате развивающегося в осадках процесса редукции сульфатов происходит повышение активной реакции и осаждение  $\text{CaCO}_3$ , что влечет за собой и другие изменения состава иловой воды.

С другой стороны, А. Д. Архангельский полагал, что при распаде органического вещества и выделении  $\text{CO}_2$  растворяется  $\text{CaCO}_3$ , и иловые воды обогащаются кальцием. Это являлось, по мнению некоторых авторов, причиной повышения щелочного резерва. Такое толкование основывалось на данных анализа водных вытяжек, которые, как известно, не давали правильного представления о

составе иловой воды, что отмечалось и самими авторами. Распространенное совсем еще недавно мнение о повышении в иловых водах щелочного резерва, являющееся следствием больших концентраций кальция, казалось, вытекало из данных С. В. Бруевича и Е. Г. Виноградовой [10]. Однако фактические данные для таких утверждений отсутствовали, так как концентрация кальция в иловых водах этими авторами не определялась.

Приведенный анализ большого фактического материала, полученного из разных морских водоемов, подтвердил в основном правильность концепции А. Н. Бунеева, позволив в то же время значительно расширить и углубить наши представления о метаморфизации воды в морских осадках.

Исследования, проведенные во внутриконтинентальных морях с изменяющимся в ходе их геологической истории режимом, в частности в Черном море, дали возможность впервые вскрыть в его четвертичных осадках иловые воды хлоридно-натрий-кальциевого типа, отнесенные нами к третьему типу иловых вод. Эти воды имеют минерализацию  $\sim 15$  г/кг, содержание кальция  $\sim 1$  г/кг, резко пониженное отношение  $\text{Na}^+/\text{Cl}^-$  (0,4); они обогащены аммонием, иодом, бромом и другими элементами и соединениями.

Предложенная схема метаморфизации морской воды в направлении образования хлоридно-натрий-кальциевых вод в осадках современного внутриконтинентального водоема основывается на существующих в настоящее время теоретических представлениях и получила подтверждение в результате анализа большого фактического материала, а также выполненных модельных экспериментов и данных о характере вмещающих осадков. Впервые показана роль диффузии при метаморфизации солевого состава иловых вод Черного моря.

Рассмотренные в данной работе три типа иловых вод, распространенных в осадках преобладающей части современной гидросферы, охватываются классификацией, предложенной М. Г. Валяшко [285, 396, 397].

Согласно этой классификации, основанной на данных о совместной растворимости, установленной ее автором для соляных озер и распространяющейся на воды значительной части осадочной толщи Земли, выделяются три основных типа природных вод: сульфатный (к которому относится океаническая вода), карбонатный и хлоридный.

Показанное в этой работе преобразование в осадках современных морей одного типа вод (морского) в другие (щелочные и хлоридные) иллюстрирует одно из основных положений геохимии природных вод — их единство.

Единство вод Земли проявляется, как мы полагаем, и в связи пластовых вод с морскими иловыми водами, которое вытекает из развитых в работе представлений и подтверждается большим фактическим материалом.

Как известно, пластовые и особенно хлоридно-натрий-кальцие-

вые воды имеют широкое распространение в земной коре. Обогащение их рядом элементов в количествах, представляющих промышленный интерес, и часто наблюдаемая связь с нефтью особенно остро ставят вопрос об их генезисе, остающийся до сегодняшнего дня спорным. Происхождение таких вод одни исследователи связывают с глубинными горизонтами земной коры, откуда воды поступают к поверхности по тектоническим разломам, другие считают источником пластовых вод иловые воды древних морских бассейнов [2, 77, 285, 398—407].

Согласно гипотезе о происхождении хлоридно-натрий-кальциевых вод из иловых вод предполагалось, что формирование их солевого состава происходит в области суши в результате обмена натрия захороненных иловых вод на кальций поглощающего комплекса глинистых пород суши.

Установленный нами факт преобразования морских вод в хлоридно-натрий-кальциевые в осадках самого водоема заставляет по-новому представить формирование пластовых вод этого типа.

Пластовые хлоридно-натрий-кальциевые воды в земной коре приурочены к осадочным толщам разного возраста. Они распространены, в частности, в отложениях Русской платформы, где в осадках девона вскрыты воды разной минерализации — от 8 до 180 г/л, т. е. воды как низкой, подобные содержащимся сегодня в четвертичных осадках Черного моря, так и высокоминерализованные; в осадках карбона содержатся воды с концентрацией солей от 40 (близкой к океанической) до 200 г/л.

Можно предположить, что образование высокоминерализованных иловых вод происходит в результате процесса концентрирования вод бассейна, предшествующего их захоронению. Этот процесс мог развиваться при благоприятных климатических, геоморфологических и других условиях, которые, как было показано Н. М. Страховым, существовали в прошедшие геологические эпохи. Именно исходя из этих позиций представляет себе автор возможность возникновения вертикальной гидрохимической зональности (в отношении общей минерализации) вод в окраинных районах и внутриконтинентальных морях. Изменения по вертикали солевого состава этих вод можно объяснить, используя предложенную нами схему метаморфизации.

Наметив основные общие закономерности метаморфизации морской воды в осадках, следует допустить, что в окраинных областях, в районах проявления тектонической деятельности и других областях, претерпевающих смену условий, могут встретиться отклонения от описанных типов метаморфизации и возникать иловые воды отличного от описанного состава. При интерпретации результатов исследования иловых вод необходимо на фоне общих закономерностей их формирования учитывать влияние различных локальных факторов.

В прибрежных районах океанов и морей иловые воды, преобразованные в воды хлоридно-щелочного и хлоридно-натрий-кальцие-

вого типов, обогащенные в ходе диагенеза иодом, бромом и другими элементами, на последующих стадиях выхода на сушу (при регрессии моря) и уплотнения, отжимаются и дают начало иод-бромным пластовым водам.

Представленные в этой работе и в книге «Геохимия галогенов в морских и океанских осадках и иловых водах» [48] данные полностью подтверждают концепцию А. П. Виноградова о связи двух грандиозных по масштабу явлений — концентрирования иода в пластовых иод-бромных водах и накопления его в морских илах и иловых водах. Эти данные приводят, наконец, в полное согласие существовавшее до сих пор кажущееся несоответствие, заключавшееся в том, что пластовые, богатые иодом и бромом, воды являются водами хлоридно-щелочного и хлоридно-натрий-кальциевого типов, тогда как обогащенные этими элементами иловые воды из-за отсутствия соответствующих данных считались водами морского типа.

В результате специально проведенных исследований установлено, что в водоемах с существенно изменяющимся исторически гидрохимическим режимом распределение хлора в иловых водах по вертикали обязано главным образом процессу диффузии. Рассчитанные на основании наших экспериментальных данных коэффициенты диффузии ионов хлора близки к тем, которые имеют место *in situ*.

Полученные данные о распределении фтора позволяют еще раз показать, что иловые воды более тонко, чем осадки в целом, отражают процессы диагенетических преобразований.

Обнаруженные закономерности в распределении фтора и других галогенов дают новый материал для понимания процессов и оценки масштабов миграции и накопления галогенов в толще осадков.

Автор надеется, что рассмотренные в данной работе закономерности процессов формирования иловых вод и распределения в них ряда элементов-индикаторов окажутся полезными для развития наших знаний о природе вод Земли.

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Вернадский. История минералов земной коры, т. 2; История природных вод, ч. 1, вып. 3. Л., Изд-во АН СССР, 1936.
2. А. П. Виноградов. Иод в морских илах.— Труды биогеохим. лабор. АН СССР, № 5, 1939.
3. Н. М. Страхов. Основы теории литогенеза, т. 1 и 2. М., Изд-во АН СССР, 1960.
4. Н. М. Страхов. Основы теории литогенеза, т. 3. М., Изд-во АН СССР, 1962.
5. В. И. Вернадский. История минералов земной коры, т. 2; История природных вод, ч. 1, вып. 2. Изд-во АН СССР, Л., 1933.
6. А. А. Вериго. Сб. «Изучение целебных грязей лиманов Черного моря», Одесса, 1870.
7. J. Murray, L. H. Irvine. On the Chemical Changes which takes place in the composition of the sea water associated with blue muds on the floor of the ocean.— Trans. Roy. Soc. Edinburgh, 37, 1895.
8. С. В. Бруевич, Е. Г. Виноградова. Вертикальное распределение солёности и биогенных элементов в грунтовых растворах Северного Каспия.— Докл. АН СССР, 27, № 6, 1940.
9. С. В. Бруевич, Е. Г. Виноградова. Накопление биогенных элементов в грунтовых растворах Северного Каспия в связи с характеристикой грунтов.— Там же.
10. С. В. Бруевич, Е. Г. Виноградова. Химический состав грунтовых растворов Каспийского моря. Сообщение 1. Северный Каспий. Сообщение 2. Северный, Средний и Южный Каспий.— Гидрохим. материалы, 13, 1947.
11. С. В. Бруевич. Солёность грунтовых растворов Каспийского моря.— Докл. АН СССР, 54, № 3, 1946.
12. С. В. Бруевич. Погребенные опресненные воды под современными осадками Черного моря.— Докл. АН СССР, 84, № 3, 1952.
13. С. В. Бруевич. К химии осадков Охотского моря.— Труды Ин-та океанол. АН СССР, 17, 1956.
14. С. В. Бруевич, Е. Д. Зайцева. К химии осадков Берингова моря.— Труды Ин-та океанол. АН СССР, 26, 1958.
15. С. В. Бруевич, Е. Д. Зайцева. К химии осадков северо-западной части Тихого океана.— Труды Ин-та океанол. АН СССР, 42, 1960.
16. С. В. Бруевич, Е. Д. Зайцева. Биогенные элементы в грунтовых растворах Тихого океана.— Труды Ин-та океанол. АН СССР, 67, 1964.
17. С. В. Бруевич, О. В. Шишкина. О палеогидрологии Черного моря в позднечетвертичное время.— Докл. АН СССР, 127, № 3, 1959.
18. В. В. Красинцева, О. В. Шишкина. К вопросу о распределении бора в морских осадках.— Докл. АН СССР, 128, № 4, 1959.
19. О. В. Шишкина, А. А. Железнова. Хлорность иловых вод бассейна Индийского океана.— Труды Ин-та океанол. АН СССР, 64, 1964.

20. Т. И. Горщикова. Химический состав грунтовых растворов Азовского моря и Таганрогского залива.— Труды ВНИРО, 31, 1955.
21. Т. И. Горщикова. Химический состав грунтовых растворов Балтийского моря.— Докл. АН СССР, 113, № 4, 1957.
22. Т. И. Горщикова. Донные осадки западной части Полярного бассейна.— Сб. «Советские рыбохозяйственные исследования в морях европейского Севера». М., изд. ВНИРО — ПИНРО, 1960.
23. К. О. Emery, S. C. Rittenberg. Early diagenesis of California basin sediments in relation to origin of oil.— Bull. Amer. Ass. of Petrol. Geologists, 36, № 5, 1952.
24. К. О. Emery. Some characteristics of Southern California basin sediments.— J. Sedimentary Petrol., 24, № 1, 1954.
25. К. О. Emery. The Sea off Southern California. A modern habitat of petroleum. New York—London, Copyright by John Wiley Sons, 1960.
26. S. C. Rittenberg, K. O. Emery, W. L. Orr. Regeneration of nutrients in sediments of marine basins.— Deep-Sea Research, 3, № 1, 1955.
27. S. Grippenbergh. A study of the sediments of the North Baltic and adjacent seas.— 5-th Hydrological Conference of the Baltic States. Helsinki, 1934.
28. B. Kullenberg. On the salinity of the water contained in marine sediments. Göteborg, 1952.
29. B. Kullenberg. On the presence of sea water in the Baltic icelake.— Tellus, 6, № 3, 1954.
30. М. В. Кленова. Инструкция № 12 по выделению грунтового раствора.— Сборник инструкции Гос. океанограф. ин-та. М., Изд-во Гидрометеослужбы СССР, 1933.
31. М. В. Кленова. Геология моря. М., Учпедгиз, 1948.
32. О. В. Шишкина. О солевом составе вод, формирующихся в морских осадках.— Докл. АН СССР, 105, № 6, 1955.
33. О. В. Шишкина. Иловые воды Тихого океана и прилегающих морей.— Докл. АН СССР, 112, № 3, 1957.
34. О. В. Шишкина. Хлоридно-натрий-кальциевые воды в четвертичных отложениях Черного моря.— Докл. АН СССР, 116, № 2, 1957.
35. О. В. Шишкина. О солевом составе иловых вод дальневосточных морей и прилегающей части Тихого океана.— Труды Ин-та океанол. АН СССР, 27, 1958.
36. О. В. Шишкина. Химический состав иловых вод Тихого океана.— Труды Ин-та океанол. АН СССР, 33, 1959.
37. О. В. Шишкина. Метаморфизация химического состава иловых вод Черного моря. Сообщение 1.— Сб. «К познанию диагенеза морских осадков», ред. Н. М. Страхов. М., Изд-во АН СССР, 1959.
38. О. В. Шишкина. Изменение солевого состава иловых вод в процессе диагенеза.— Труды Океанограф. комиссии АН СССР, 10, вып. 2, 1960.
39. О. В. Шишкина. Некоторые данные о солевом составе иловых вод Азовского моря.— Океанология, 1, вып. 4, 1961.
40. О. В. Шишкина. Типы вод, формирующихся в морских осадках в процессе диагенеза.— Сб. «Современные осадки морей и океанов». М., Изд-во АН СССР, 1961.
41. О. В. Шишкина. Некоторые результаты исследования иловых вод Черного моря. Сообщение 2.— Труды Ин-та океанол. АН СССР, 54, 1962.
42. О. В. Шишкина. Основной солевой состав иловых вод различных типов осадков.— В кн. «Химия Тихого океана», гл. 3. М., «Наука», 1966.
43. О. В. Шишкина, В. С. Быкова. К вопросу о химическом составе иловых вод Атлантического океана.— Труды Морского гидрофиз. ин-та АН СССР, 25, 1962.
44. О. В. Шишкина, В. С. Быкова. Некоторые данные о физико-химических характеристиках осадков и химии иловых вод Норвежского моря.— Сб. «Исследования в Атлантическом океане», экспресс-информация № 2. Киев, «Наукова думка», 1966.
45. О. В. Шишкина, Г. А. Павлова. Распределение иода в морских и океанических илах и иловых водах.— Геохимия, № 6, 1965.

46. О. В. Шишкина. Фтор в иловых водах и осадках океана.— Геохимия, № 2, 1966.
47. О. В. Шишкина, Г. А. Павлова, В. С. Быкова. Распределение фтора в иловых водах и осадках Черного моря.— Труды Ин-та океанол. АН СССР, 83, 1967.
48. О. В. Шишкина, Г. А. Павлова, В. С. Быкова. Геохимия галогенов в морских и океанских осадках и иловых водах. М., «Наука», 1969.
49. Н. В. Тагеева, М. М. Тихомирова. Гидрогеохимия донных осадков Черного моря. М., Изд-во АН СССР, 1962.
50. Н. В. Тагеева, М. М. Тихомирова. Геохимия поровых вод придиагенозе морских осадков. М., Изд-во АН СССР, 1962.
51. Т. И. Казмина, Т. П. Зибрева. Иловые воды некоторых современных осадков.— Труды Всес. научно-исслед. геологоразвед. ин-та, 7, вып. 174, 1961.
52. Э. В. Лушкина. К геохимии поровых вод четвертичных и плиоценовых отложений Южного Каспия.— Докл. АН СССР, 148, № 4, 1963.
53. Ф. Т. Мангейм. Распределение солей в интерстициальных водах в кернах скважин океана в районе Флориды.— Второй Международный океанографический конгресс. Тезисы докладов. М., «Наука», 1966.
54. S. C. Rittenberg, K. O. Emery, J. Hülsemann, E. T. Degens, R. O. Fay, J. H. Reuter, J. R. Grady, S. H. Richardson, E. E. Bray. Biogeochemistry of sediments in experimental Mohole.— J. Sedimentary Petrol., 33, № 1, 1963.
55. R. Siever, K. C. Beck, R. A. Berner. Composition of interstitial waters of modern sediments.— J. Geology, 73, № 1, 1965.
56. R. Siever. Squeezer for extracting interstitial waters from modern sediments.— J. Sedimentary Petrol., 32, № 2, 1962.
57. R. C. Harriss, O. H. Pilkey. Interstitial waters of some deep marine carbonate sediments.— Deep-Sea Research, 13, № 5, 1966.
58. А. Д. Архангельский, Э. С. Залманзон. Несколько слов о диагенозе морских глинистых отложений.— Докл. АН СССР, № 18, 1930.
59. А. Д. Архангельский, Э. С. Залманзон. Сравнительно-литологические исследования по вопросу происхождения подземных вод грозненских нефтяных месторождений.— Бюлл. Моск. об-ва испыт. природы, отд. геол., 9, № 3, 1931.
60. С. А. Щукарев, О. М. Косман. К методике анализа иловых лечебных грязей. III. Процесс приготвления водной вытяжки.— Сб. «Физико-химия минеральных вод и лечебных грязей». М., Биомедгиз, 1937.
61. С. А. Щукарев, С. А. Пастак. К методике анализа иловых лечебных грязей. I. О составе илового раствора.— Сб. «Физико-химия минеральных вод и лечебных грязей». М., Биомедгиз, 1937.
62. П. И. Шаврыгин. Соотношение между почвенными растворами и водными вытяжками в засоленных почвах.— Почвоведение, № 9, 1947.
63. Н. В. Веселовский. Воднорастворимая часть лечебной грязи по результатам анализа грязевого раствора и водной вытяжки.— Гидрохим. материалы, 13, 1947.
64. V. T. Mulwani, A. G. Pollard. The practical significance of soil solution studies.— Ind. J. Agric. Sci., 9, № 4, 1939.
65. И. И. Гинзбург, А. И. Пономарев. Обменная адсорбция никеля различными минералами.— Изв. АН СССР, серия геол., вып. 2, 1940.
66. Н. П. Цыба, П. А. Крюков. Сравнение методов исследования горных растворов.— Гидрохим. материалы, 29, 1959.
67. Н. А. Комарова. Вытеснение почвенных растворов методом замещения жидкостями.— Труды Почв. ин-та им. В. В. Докучаева, 51, 1956.
68. П. А. Крюков. Методы выделения почвенных растворов.— Сб. «Современные методы исследования физико-химических свойств почв», т. 4, вып. 2. М., Изд-во АН СССР, 1947.
69. А. Н. Бунеев, П. А. Крюков, Е. В. Ренгартен. Опыт выделения растворов из осадочных горных пород.— Докл. АН СССР, 57, № 7, 1947.
70. В. В. Красинцева. Процессы накопления иода в осадочных породах и условия перехода его в раствор.— Автореферат диссертации. М., Ин-т геохимии и аналит. химии им. В. И. Вернадского АН СССР, 1951.

71. В. Д. Ломтадзе. Условия выжимания воды и нефти из глин.— Зап. Ленингр. горного ин-та, 25, вып. 2, 1951.
72. О. В. Шишкина. Методика получения морских иловых вод и исследования их солевого состава.— Труды Ин-та океанол. АН СССР, 17, 1956.
73. П. А. Крюков, А. А. Жучкова. Физико-химические явления, связанные с выделением растворов из горных пород.— Сб. «Современные представления о связанной воде в породах». М., Изд-во АН СССР, 1963.
74. П. А. Крюков. Почвенные, иловые и горные растворы.— Автореферат диссертации. М., Ин-т геохимии и аналит. химии им. В. И. Вернадского АН СССР, 1964.
- 74а. F. T. Manheim. A hydraulic squeezer for obtaining interstitial water from consolidated and unconsolidated sediments.— Geological Survey Research, p. C256 — C261, 1966.
75. П. А. Крюков, А. А. Жучкова, Е. В. Ренгартен. Изменение состава растворов, отжимаемых из глин и ионообменных смол.— Докл. АН СССР, 144, № 6, 1962.
76. Д. С. Коржинский. Фильтрационный эффект в растворах и его значение в геологии.— Изв. АН СССР, серия геол., 2, вып. 35, 1947.
77. В. А. Сулин. Гидрогеология нефтяных месторождений. М., Гос. научно-техн. изд-во нефт. и горно-топл. лит-ры, 1948.
78. L. U. de Sitter. Diagenesis of oil-field Brines.— Bull. Amer. Ass. of Petrol. Geologists, 31, № 11, 1947.
79. А. В. Трофимов. К познанию невыделенной части почвенного раствора — отрицательная адсорбция почвой электролитов.— Научно-агрономический журнал, № 10, 1925.
80. А. А. Железнова. О суспензионном эффекте в связи с измерением рН морских осадков (литературный обзор).— Труды Ин-та океанол. АН СССР, 54, 1962.
81. П. А. Крюков М. М. Шульц, В. Э. Гаремыкин. О возможности применения стеклянных электродов с натриевой функцией при анализе вод.— Гидрохим. материалы, 24, 1955.
82. R. Siever, R. M. Garrels, J. Kanwisher, R. A. Berner. Interstitial waters of recent marine muds off Cape Cod.— Science, 134, № 3485, 1961.
83. И. И. Волков Э. А. Остроумов. Определение сульфатов восстановлением их до сероводорода.— Ж. аналит. химии, 13, № 6, 1958.
84. Д. С. Селиванов. Геохимия и биохимия рассеянного брома.— Труды биогеохим. лабор. АН СССР, 8, 1946.
85. J. H. Van-der-Meulen. Bromo iodometrische Onderzoekingen.— Chem. Weekblad, 28, № 1, 1931.
86. A. W. Morris, J. P. Riley. The direct gravimetric determination of the salinity of sea water.— Deep-Sea Research, 11, № 6, 1964.
87. P. G. Brewer, J. P. Riley, F. Culkin. Chemical composition of the hot salty water at the bottom of the Red Sea.— Nature, 206, № 4991, 1965.
88. С. В. Бруевич. Некоторые методы химического исследования грунтов и грунтовых растворов моря. Свердловск, Гидрометиздат, 1944.
89. И. В. Тананаев. Новое в весовом и объемном анализе.— Труды комиссии по аналит. химии, 1, 1947.
90. О. В. Шишкина. Методика определения сульфат-иона в морской воде.— Труды Ин-та океанол. АН СССР, 8, 1954.
91. J. M. Bather, J. P. Riley. The chemistry of the Irish Sea. 1) Sulfate-Chlorinity ratio.— J. Geology, 20, № 2, 1954.
92. F. Hecht. Die quantitative mikro-mineralanalyse und ihre Ergebnisse Microchim. Acta, 2, 120, 1937.
93. H. H. Barber, J. M. Kolthoff. A Specific reagent for the rapid gravimetric determination of sodium.— J. Amer. Chem. Soc., № 50, 1928.
94. E. R. Caley, C. W. Foulth. Gravimetric and colorimetric method for the direct determination of sodium.— J. Amer. Chem. Soc., № 51, 1929.
95. Б. Цывина. Метод определения малых количеств натрия.— Заводск. лабор., № 2, 1949.

96. *T. Shigematsu, H. Kimura.* Gravimetric determination of sodium.— *J. Chem. Soc. Japan*, **73**, № 1, 1952.
97. *H. Holzapfel, P. Nanning.* Natriumbestimmung mit p-Chlorphenyl  $\alpha$ -methoxyessigsäure.— *Z. Chem.*, **4**, № 4, 1964.
98. *H. S. Gowda, W. I. Stephen.* A new reagent for the detection and gravimetric determination of sodium.— *Analyt. Chim. Acta*, **25**, № 2, 1961.
99. *Р. М. Драницкая.* Новые методы количественного определения натрия.— Труды Гос. Одесского ун-та, **3**, 1953.
100. *Р. М. Драницкая, Р. Л. Дремлюк.* Применение 1,8-нафтиламинсульфокислоты в качестве реактива на натрий.— *Укр. хим. журн.*, **22**, № 6, 1956.
101. *А. Бернштейн С. Фрегер.* О новом реактиве на натрий.— *Почвоведение*, № 2, 1957.
102. *K. Shimizu, N. Takemoto.* Gravimetric determination of sodium in sea water and brine with  $\alpha$ -naphthylamin-8-sulfonate magnesium.— *Bull. Soc. Salt. Sci. Japan*, **12**, № 6, 1958.
103. *О. П. Опарина.* Весовой метод определения натрия в природных водах уксуснокислым цинкуранилом.— *Гидрохим. материалы*, **11**, 1939.
104. *М. И. Кривенцов.* Об условиях осаждения кобальтинитрата калия-натрия при определении малых количеств калия.— *Гидрохим. материалы*, **25**, 1948.
105. *М. И. Кривенцов.* Титрование выделенного осадка кобальтинитрата калия-натрия перманганатом при гидрохимическом анализе.— *Гидрохим. материалы*, **25**, 1948.
106. *И. М. Коренман.* Количественный микрохимический анализ. М.— Л., Гос. научно-техн. изд-во хим. лит., 1949.
107. *H. Tollert.* Analytik des Kaliums. Klassische und moderne Trennungs- und Bestimmungsmethoden mit Leitungsvergleichen in Kritischen Sicht.— *Ferdinand Enke*, **16**, № 4168, 1962.
108. *K. F. Sporek.* The gravimetric determination of potassium in sea water as the potassium tetraphenylboron salt.— *Analyst*, **81**, № 966, 1956.
109. *Ф. Ф. Курдина, Е. Т. Ильина.* Определение калия тетрафенилборатным методом для изотопного анализа.— Сб. «Вопросы минералогии, геохимии, и технологии минерального сырья». Ташкент, Изд-во АН Узб. ССР, 1966.
110. *M. Peech.* Determination of exchangeable basis in soils. Rapid Micromethods.— *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **13**, № 6, 1941.
111. *И. П. Алимарин, Б. И. Фрид.* Инструкция по количественному микрохимическому анализу минералов, вып. 1. Приложение к бюллетеню ВИМСа, 1952.
112. *Р. Берг.* Применение о-оксихинолина в аналитической химии. М., ОНТИ, 1937.
113. *R. Milton, W. Waters.* Methods of quantitative mikroanalysis. 2-nd Ed., 1955.
114. *П. А. Крюков Н. П. Цыба.* Трилометрическое определение суммы кальция и магния.— Сб. «Современные методы химического анализа природной воды». М., Изд-во АН СССР, 1955.
115. *Б. А. Скопичев, Р. В. Воробьева, Л. А. Штукоевская.* Определение кальция и суммы кальция и магния в морской воде при помощи комплексометрического метода.— *Гидрохим. материалы*, **27**, 1957.
116. *Б. А. Скопичев Ф. А. Губин, Р. В. Воробьева, О. А. Вершинина.* Содержание главных компонентов солевого состава в воде Черного моря и некоторые вопросы обмена вод.— Труды Морск. гидрофиз. ин-та АН СССР, **13**, 1958.
117. *И. В. Тананаев, М. И. Левина.* Новый метод определения сухого остатка в водах, рапах и других солевых растворах.— *Ж. прикл. химии*, **17**, вып. 6, 1944.
118. *R. A. Barkley, T. G. Thompson.* Determination of chemically combined iodine in sea water by amperometric and catalytic methods.— *Anal. Chemistry*, **32**, № 2, 1960.
119. *И. А. Гончарова.* Литература, относящаяся к методике определения нитридов и бромидов применительно к гидрохимическому анализу.— *Гидрохим. материалы*, **20**, 1953.

120. Г. А. Павлова, О. В. Шишкина. Метод определения иода в иловых водах.— Труды Ин-та океанол. АН СССР, **67**, 1964.
121. М. А. Драгомирова. Определение малых количеств иода в почвах, растительных и животных организмах.— Сб. «Методы определения микроэлементов». М.— Л., Изд-во АН СССР, 1950.
122. И. А. Гончарова. Определение ионов брома и иода в природных водах.— Сб. «Современные методы химического анализа природной воды». М., Изд-во АН СССР, 1955.
123. А. А. Зенин. Выделение фтор-ионов из анализируемого раствора при помощи катионита.— Гидрохим. материалы, **22**, 1954.
124. А. А. Зенин. Колориметрический торийализариновый метод определения фтор-ионов.— Гидрохим. материалы, **22**, 1954.
125. А. А. Зенин. Выделение ионов фтора методом отгонки их в виде  $H_2SiF_6$ .— Гидрохим. материалы, **25**, 1955.
126. R. Greenhalgh, J. P. Riley. The determination of fluorides in natural waters, with particular reference to sea water.— *Analyt. Chim. Acta*, **25**, № 2, 1961.
127. А. Ф. Кутейников, В. М. Бродская, Г. А. Ланской. Арсеназо-алюминиевый метод определения фтора.— *Ж. аналит. химии* **17**, вып. 1, 1962.
128. А. Ф. Кутейников. Условия фотометрического определения фтора с реагентом арсеназо.— *Ж. аналит. химии*, **16**, вып. 3, 1961.
129. Х. В. Харвей. Современные успехи химии и биологии моря. М., ИЛ, 1948.
130. А. И. Пономарев. Методы химического анализа силикатных и карбонатных горных пород. М., Изд-во АН СССР, 1961.
131. И. П. Алимарин, Б. И. Фрид. Количественный микрохимический анализ минералов и руд. М., Госхимиздат, 1961.
132. W. Behne. Untersuchungen zur Geochemie des Chlor und Brom.— *Geochim. Cosmochim. Acta*, **3**, № 4, 1953.
133. Р. Л. Телешова. К вопросу микрохимического определения хлора. Химический анализ минералов и их химический состав. М., «Наука», 1964.
134. Л. А. Гуляева, Е. С. Иткина. Новый метод определения иода и брома в осадочных породах.— Сб. «Геохимия и гидрохимия нефтяных месторождений». М., Изд-во АН СССР, 1963.
135. М. О. Коришун, И. Э. Гельман. Новые методы элементарного микроанализа. М., Госхимиздат, 1949.
136. J. F. Reith. Die Mikrobestimmung von Jodiden neben anderen Salzen.— *Biochem. Zeitschr.*, **216**, № 4-6, 1929.
137. J. F. Reith. Der Jodgehalt von Meerwasser.— *Res. Trav. Chim. Pays. Bas.*, **49**, 1930.
138. T. Fellenberg. Das Vorkommen der Kreislauf und der Stoffwechsel des Jods.— *Ergebnisse der Physiologie*, **25**, 1926.
139. J. A. Höjer. Bemerkungen zu der Bestimmung kleiner Jodmengen nach Dupre — Winklers Methode.— *Biochem. Zeitschr.*, **205**, № 4-6, 1929.
140. G. Lunde. Quantitative Jod Bestimmung in anorganischen Materialen mit mikrochemischen Methoden.— *Mikrochemie*, **7**, № 3, 1930.
141. Б. А. Скопинцев. Методика определения иода в морской воде.— Труды Гос. океанограф. ин-та, **3**, вып. 3, 1933.
142. Г. Дитрих. Общая океанография. М., ИЛ, 1962.
143. С. В. Бруевич. Основной солевой состав вод Тихого океана.— В кн. «Химия Тихого океана», гл. 1. М., «Наука», 1966.
144. А. П. Виноградов. Химическая эволюция Земли. Первое чтение им. В. И. Вернадского, 30 марта 1959 г. М., Изд-ва АН СССР, 1959.
145. W. W. Rubey. Geologic history of sea water.— *Bull. Geol. Soc. Am.*, **62**, № 9, 1951.
146. H. Löwenstamm.  $O^{18}/O^{16}$  — ratios and Sr and Mg contents of calcareous skeletons of recent and fossil Brachiopoda and their bearing in the history of the oceans. Preprints, Intern. Oceanogr. Congr. Amer. Ass. for the advancement of science, Washington, 1959.
147. W. Dittmar. Report of researches into the composition of ocean water by H. M. S. «Challenger». Challenger Reports. Physics and Chemistry, v. 1, 1884.

148. *J. Miyake*. Chemical Studies of the Western Pacific Ocean. 1. The Chemical Composition of the Oceanic Salt. Part I and Part II.— *Bull. Chem. Soc. Japan*, 14, № 1, 1939.
149. *J. Lyman, H. Fleming*. Composition of sea water.— *J. Mar. Research*, 3, № 2, 1940.
150. *K. Rankama, G. Sahama*. *Geochemistry*. Chicago, The Univ. of Chicago Press, 1952.
151. *V. M. Goldschmidt*. *Geochemistry*. Oxford, 1954.
152. *H. U. Sverdrup, M. W. Johnson, R. H. Fleming*. *The Oceans, their Physics, Chemistry and general Biology*. New York, Prentic Hall, 1961.
153. *С. В. Бруевич*. Об основном составе океанской воды и вычислении солености по Кнудсену.— *Труды Ин-та океанол. АН СССР*, 47, 1961.
154. *В. Г. Корт*. Водобмен между океанами.— *Океанология*, 2, вып. 4, 1962.
155. *Б. А. Скопинцев*. Новые работы по гидрохимии Черного моря.— *Океанология*, 1, № 2, 1961.
156. *Э. А. Остроумов, И. И. Волков*. О формах соединений серы в донных отложениях Тихого океана района Новой Зеландии.— *Труды Ин-та океанол. АН СССР*, 42, 1960.
157. *Э. А. Остроумов, И. И. Волков*. Сульфаты в морских иловых отложениях. Литология и полезные ископаемые, № 3, 1963.
158. *S. K. El Wakeel, J. P. Riley*. Chemical and mineralogical studies of deep-sea sediments.— *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 25, № 2, 1961.  
Перевод в кн. «Вопросы геохимии и геохронологии океана», М., «Мир», 1965.
159. *Е. Д. Зайцева*. Емкость обмена и обменные катионы осадков Тихого океана.— В кн. «Химия Тихого океана», гл. 2, М., «Наука», 1966.
160. *Н. М. Страхов*. Типы накопления марганца в современных водоемах и их значение для познания марганцевородного процесса.— *Литология и полезные ископаемые*, № 4, 1965.
161. *Н. С. Скорнякова, П. Ф. Андрущенко, Л. С. Фомина*. Химический состав железо-марганцевых конкреций Тихого океана.— *Океанология*, 2, вып. 2, 1962.
162. *Н. С. Скорнякова, П. Ф. Андрущенко*. Железо-марганцевые конкреции Тихого океана.— *Литология и полезные ископаемые* № 5, 1964.
163. *И. И. Волков, В. Ф. Севастьянов*. Перераспределение химических элементов в диагенезе осадков Черного моря.— В сб. «Геохимия осадочных пород и руд», М., «Наука», 1967.
164. *J. L. Mero*. *The Mineral resources of the Sea*. Amsterdam — London — New York, Publishing Co, 1965.
165. *О. К. Бордовский*. К химии осадков центральной части Тихого океана.— *Труды Ин-та океанол. АН СССР*, 42, 1960.
166. *Е. А. Романкевич, Н. В. Петров*. Окислительно-восстановительный потенциал и рН осадков северо-восточной части Тихого океана.— *Труды Ин-та океанол. АН СССР*, 45, 1961.
167. *О. К. Бордовский*. К химии донных отложений Индийского океана.— Сб. «Океанологические исследования», № 4, X раздел программы МГТ (океанология). М., Изд-во АН СССР, 1961.
168. *А. А. Железнова, О. В. Шишкина*. Окислительно-восстановительный потенциал и активная реакция осадков северной части Индийского океана. *Труды Ин-та океанол. АН СССР*, 64, 1964.
169. *О. В. Шишкина*. Химический состав океанических иловых вод.— *Геохимия*, № 6, 1964.
170. *S. Landergreen*. On the geochemistry of deep-sea sediments. — *Reports of the Swedish Deep-Sea Expedition*, 10, № 5, 1964.
171. *Е. Д. Зайцева*. Емкость обмена катионов морских осадков и методы ее определения.— *Труды Ин-та океанол. АН СССР*, 26, 1958.
172. *З. Н. Горбунова*. Глинистые минералы в осадках Тихого океана. — *Литология и полезные ископаемые*, № 1, 1963.
173. *З. Н. Горбунова*. Высокодисперсные минералы в осадках Индийского океана.— Докл. АН СССР, 134, № 4, 1960.
174. *М. А. Ратеев, З. Н. Горбунова, А. П. Лисицын, Г. И. Носов*. Климатиче-

- ская зональность размещения глинистых минералов в осадках Мирового океана.— Литология и полезные ископаемые, № 3, 1966.
175. В. А. Ерощев-Шак. Иллит в осадках Атлантического океана.— Докл. АН СССР, 137, № 4, 1961.
  176. В. А. Ерощев-Шак. Каолинит в осадках Атлантического океана.— Докл. АН СССР, 137, № 3, 1961.
  177. В. А. Ерощев-Шак. О зональности распределения глинистых минералов в осадках Атлантического океана.— Труды Ин-та океанол. АН СССР, 56, 1962.
  178. П. Л. Безруков. Осадкообразование в северо-западной части Тихого океана.— Межд. геол. конгресс, 21 сессия. Морская геология, доклады советских геологов. Проблема 10. М., Изд-во АН СССР, 1960.
  179. П. Л. Безруков, А. П. Лисицын. Классификация осадков современных морских водоемов.— Труды Ин-та океанол. АН СССР, 32, 1960.
  180. П. Л. Безруков, А. П. Лисицын, В. П. Петелин, Н. С. Скорнякова. Карта донных осадков Мирового океана.— Сб. «Современные осадки морей и океанов». М., Изд-во АН СССР, 1961.
  181. П. Л. Безруков, В. П. Петелин. Донные осадки глубоководных желобов западной части Тихого океана.— Труды Океаногр. комиссии АН СССР, 10, вып. 3, 1962.
  182. В. П. Петелин. О донных осадках западной части Тихого океана.— Сб. «Океанологические исследования», № 2, X раздел программы МГГ. М., Изд-во АН СССР, 1960.
  183. М. В. Кленова, Н. Л. Зенкевич. Геологические работы в западной части Северной Атлантики.— Труды Морск. гидрофиз. ин-та АН СССР, 25, 1962.
  184. М. В. Кленова, М. С. Бараш. Геологические работы в западной части Бразильской котловины.— Сб. «Гидрологические и гидрохимические исследования». М., «Наука», 1965.
  185. М. С. Бараш. Распределение планктонных фораминифер в осадках северной части Атлантического океана.— Сб. «Океанологические исследования», № 13. М., «Наука», 1965.
  186. П. Л. Безруков. Исследования донных осадков северной части Индийского океана.— Сб. «Океанологические исследования», № 4, X раздел программы МГГ. М., Изд-во АН СССР, 1961.
  187. С. В. Бруевич, Е. Д. Зайцева. Биогенные элементы.— В кн. «Химия Тихого океана», гл. IV. М., «Наука», 1966.
  188. П. Л. Безруков. Новейшие исследования донных отложений дальневосточных морей и северо-западной части Тихого океана.— Труды океанограф. комиссии АН СССР, 3, 1958.
  189. П. Л. Безруков, Г. Б. Удинцев. Новые данные о геохимическом строении дальневосточных морей.— Докл. АН СССР, нов. серия, 91, № 2, 1953.
  190. П. Л. Безруков, Е. А. Романкевич. К стратиграфии и литологии донных отложений северо-западной части Тихого океана.— Докл. АН СССР, 130, № 2, 1960.
  191. Т. И. Горшкова. О происхождении осадков северной части Тихого океана.— Сб. «Исследования дальневосточных морей СССР». Вып. 3. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1952.
  192. А. П. Жузе. Вопросы стратиграфии и палеогеографии северной части Тихого океана (по данным диатомового анализа).— Океанология, 3, № 6, 1963.
  193. Х. М. Саидова. Количественное распределение донных фораминифер в северо-восточной части Тихого океана.— Труды Ин-та океанол. АН СССР, 45, 1961.
  194. Э. А. Остроумов, В. М. Шилов. Сернистое железо и сероводород в донных отложениях северо-западной части Тихого океана.— Труды Ин-та океанол. АН СССР, 27, 1958.
  195. А. П. Жузе, В. П. Петелин, Г. Б. Удинцев. К вопросу о происхождении диатомовых илов.— Докл. АН СССР, 124, № 6, 1959.

196. Э. А. Остроумов, Л. С. Фомина. Соединения серы в отложениях Марианской впадины.— Докл. АН СССР, 126, № 2, 1959.
197. Е. Н. Невеский. Некоторые данные о составе глинистых минералов в донных отложениях Охотского моря.— Труды Ин-та океанол. АН СССР, 22, 1957.
198. В. П. Петелин. Минералогическое районирование Охотского моря.— Труды Ин-та океанол. АН СССР, 13, 1955.
199. А. Б. Исаева. Геохимические исследования осадков северной части Индийского океана.— Труды Ин-та океанол. АН СССР, 64, 1964.
200. А. П. Цурикова. Некоторые особенности ионного состава вод Азовского моря.— Труды гос. океанограф. ин-та, вып. 59, 1961.
201. А. П. Цурикова, Е. Ф. Шулгина. Гидрохимия Азовского моря. М., Гидрометиздат, 1964.
202. Е. В. Громова. Минералогический состав осадков дельты Дона.— Докл. АН СССР, 91, № 2, 1953.
203. С. А. Зернов. Общая гидробиология, Издание 2. М.— Л., Изд-во АН СССР, 1949.
204. Г. К. Пицык. Фитопланктон Азовского моря в условиях зарегулирования стока р. Дона.— Труды Азово-Черноморск. ин-та морск. рыбн. хоз-ва и океаногр., вып. 16, 1955.
205. А. П. Виноградов. Химический элементарный состав организмов моря, ч. 1.— Труды Биогеохим. лабор. АН СССР, 3, 1935.
206. В. И. Вернадский. Очерки геохимии. М., Горгеонедтеиздат, 1934.
207. О. В. Шишкина. Сульфаты в иловых водах Черного моря.— Труды Ин-та океанол. АН СССР, 33, 1959.
208. О. В. Шишкина. Окислительно-восстановительный потенциал верхней десятиметровой толщи четвертичных отложений Черного моря.— Докл. АН СССР, 139, № 5, 1961.
209. О. В. Шишкина. Геохимия морских и океанических иловых вод. Автореферат докторской диссертации. Ин-т геохимии и аналит. химии им. В. И. Вернадского АН СССР. М., 1968.
210. Н. И. Андрусов. Проблемы дальнейшего изучения Черного моря и стран, его окружающих. О сероводородном брожении в Черном море.— Записки Российской Академии наук, физ.-мат. отд., VIII, № 1—10, 1894.
211. Н. Д. Зелинский, Е. М. Брусиловский. О сероводородном брожении в Черном море.— Южнорусская медицинская газета, № 18-19, 1893.
212. П. Т. Данильченко, Н. И. Чигирин. К вопросу о происхождении сероводорода в Черном море.— Труды Особой зоол. лаб. и Севастопольской биол. ст. АН СССР, серия II, № 10, 1926.
213. С. В. Бруевич. Химия и биологическая продуктивность Черного моря.— Труды Ин-та океанол. АН СССР, 7, 1953.
214. М. А. Добржанская. Основные черты гидрохимического режима Черного моря.— Труды Севастопольской биол. ст., 8, 1960.
215. А. Е. Крисс. Морская микробиология (глубоководная). М., Изд-во АН СССР, 1959.
216. Б. А. Скопинцев. Изучение содержания взвешенных веществ и окрашенных органических соединений в Азовском и Черном морях.— Труды Мор. гидрофиз. ин-та АН СССР, 13, 1958.
217. А. Д. Архангельский, Н. М. Страхов. Геологическое строение и история развития Черного моря. М., Изд-во АН СССР, 1938.
218. М. В. Муратов. История Черноморского бассейна в связи с развитием окружающих его областей.— Бюлл. Моск. общества испыт. природы, отд. геолог., № 1, 1951.
219. Э. А. Остроумов. О формах соединений серы в отложениях Черного моря.— Труды Ин-та океанол. АН СССР, 7, 1953.
220. И. И. Волков. О свободном сероводороде и сернистом железе в иловых отложениях Черного моря.— Докл. АН СССР, 126, № 1, 1959.
221. Э. А. Остроумов, И. И. Волков, Л. С. Фомина. Распределение форм соединений серы в донных отложениях Черного моря.— Труды Ин-та океанол. АН СССР, 50, 1961.

222. А. П. Виноградов, В. А. Гриненко, В. И. Устинов. Изотопный состав соединений серы в Черном море.— *Геохимия*, № 10, 1962.
223. И. М. Горькова, Н. А. Душкина, К. Н. Рябичева. Изменение структурно-механических свойств четвертичных илов Черного моря в процессе диагенеза.— Сб. «К познанию диагенеза осадков». М., Изд-во АН СССР, 1959.
224. Л. А. Невеская. Смена комплексов двусторчатых моллюсков Черного моря в позднечетвертичное время.— *Докл. АН СССР*, 121, № 1, 1958.
225. Н. М. Страхов, Н. Г. Бродская, Л. М. Князева, А. Н. Разживина, М. А. Ратеев, Д. Г. Сапожников, Е. С. Шишова. Образование осадков в современных водоемах. М., Изд-во АН СССР, 1954.
226. Н. М. Страхов. О некоторых новых чертах диагенеза черноморских отложений.— *Литология и полезные ископаемые*, № 1, 1963.
227. В. Г. Савин. Основные черты окислительно-восстановительного состояния современных морских осадков.— Сб. «Накопление и преобразование органического вещества в современных морских осадках». М., Гостоптехиздат, 1956.
228. И. Е. Старик, Ю. В. Кузнецов, Д. С. Николаев, В. К. Легин, К. Ф. Лазарев, С. М. Гращенко, Л. Б. Колядин. Распределение радиоэлементов в осадках Черного моря.— *Докл. АН СССР*, 129, № 5, 1959.
229. Л. Б. Рухин. Основы литологии. М., Гостоптехиздат, 1953.
230. В. М. Левченко. Геохимическая характеристика минеральных вод Северного Урала.— *Гидрохим. материалы*, 11, 1939.
231. И. И. Ромм. Геохимическая характеристика современных отложений Таманского полуострова.— Сб. «Современные аналоги нефтеносных фаций». М., Гостопиздат, 1950.
232. А. Г. Бетехтин. Курс минералогии. М., Госгеолтехиздат, 1961.
233. А. П. Виноградов. Химический элементарный состав организмов моря, ч. II.— *Труды Биогеохим. лаб. АН СССР*, 4, 1937.
234. Ю. И. Сорокин. Экспериментальные исследования бактериальной редукции сульфатов в Черном море при помощи  $S^{35}$ .— *Микробиология*, 31, вып. 3, 1962.
235. А. Д. Пеллиш. К энергетике десульфатизированного процесса.— *Труды Геолог. лаб. Всес. ин-та галургии*, вып. 14, 1937.
236. П. П. Будников. Гипс. М., Госиздстройлит, 1943.
237. Б. Л. Исаченко. О бактериальном процессе в Азовском и Черном морях.— *Труды Первого Всерос. гидролог. съезда в Ленинграде*, 7—14 мая 1924. Л., 1925.
238. Л. И. Рубенчик. Геологическая деятельность сульфатредуцирующих бактерий.— *Природа*, № 10, 1946.
239. Л. И. Рубенчик. Сульфатредуцирующие бактерии. М., Изд-во АН СССР, 1947.
240. С. И. Кузнецов. Круговорот серы в озерах.— *Микробиология*, 9, вып. 5-6, 1942.
241. М. А. Мессинева. Ферментативные свойства пресноводных илов.— *Бюлл. Моск. общества испыт. природы, отд. биол.*, 49, вып. 5-6, 1940.
242. М. А. Мессинева. Активные ферменты в иловых отложениях озер Залучья.— *Труды Лаб. генезиса сапропелевых отложений*, вып. 2, 1941.
243. М. А. Мессинева, А. И. Горбунова. Процесс разложения макрофитов пресных озер и участие их остатков в формировании озерных иловых отложений.— *Изв. АН СССР, серия биол.*, вып. 5, 1946.
244. А. Н. Бунеев, Л. К. Харитонова. О восстановлении сульфатов в воде Краинских источников в атмосфере водорода.— *Труды Лаб. гидрогеол. пробл. АН СССР*, 1, 1948.
245. И. И. Волков. О закономерностях образования и превращения соединений серы в осадках Черного моря.— Сб. «Современные осадки морей и океанов». М., Изд-во АН СССР, 1961.
246. П. Л. Безруков. Распределение органического вещества в осадках Охотского моря.— *Докл. АН СССР*, 103, № 2, 1955.
247. М. А. Глаголева. К геохимии осадков Черного моря.— Сб. «Современные осадки морей и океанов». М., Изд-во АН СССР, 1961.

248. *Т. В. Дроздова, А. В. Коченов, Г. Н. Батурич.* Некоторые особенности компонентного состава органического вещества в современных морских осадках.— *Геохимия*, № 10, 1967.
249. *А. И. Горская.* Изучение органического вещества в современных морских осадках.— Сб. «Накопление и преобразование органического вещества в современных морских осадках». М., Гостехиздат, 1956.
250. *Э. А. Остроумов.* Соединения серы в донных отложениях Охотского моря.— *Труды Ин-та океанол. АН СССР*, 22, 1957.
251. *И. И. Волков.* О распределении свободного сероводорода в осадках Черного моря.— *Докл. АН СССР*, 134, № 3, 1960.
252. *В. В. Вебер.* Накопление органического вещества в осадках.— Сб. «Накопление и преобразование органического вещества в современных морских осадках». М., Гостоптехиздат, 1956.
253. *Н. Д. Старикова.* Органическое вещество в грунтовых растворах и распределение его в толще морских и океанских осадков.— *Доклады АН СССР*, 140, № 6, 1961.
254. *Н. Д. Старикова.* Органическое вещество в жидкой фазе морских и океанских осадков.— *Труды Ин-та океанол. АН СССР*, 50, 1961.
255. *В. Н. Флоровская, Ю. Н. Гурский.* Органическое вещество в глубоководных осадках Черного моря.— *Геохимия*, 1, 1966.
256. *Н. Д. Старикова, Л. И. Коржикина.* Аминокислоты в Черном море.— *Океанология*, 9, вып. 4, 1969.
257. *Э. А. Остроумов, Л. С. Фомина.* О формах соединений серы в донных отложениях северо-западной части Тихого океана.— *Труды Ин-та океанол. АН СССР*, 32, 1960.
258. *И. И. Волков, М. Ф. Палипчук.* Соединения серы в осадках кислородной зоны Черного моря.— *Литология и полезные ископаемые*, № 1, 1966.
259. *С. И. Кузнецов.* Основные итоги и очередные задачи микробиологических исследований иловых озерных отложений.— *Труды Всес. гидробиол. общества*, № 1, 1949.
260. *А. Е. Крисс, Е. А. Рукина.* О происхождении сероводорода в Черном море.— *Микробиология*, 18, № 4, 1949.
261. *А. Е. Крисс, Е. А. Рукина.* Микроорганизмы в донных отложениях океанических областей.— *Изв. АН СССР, серия биол.*, № 6, 1952.
262. *В. О. Калининко.* О методах подсчета бактерий.— *Почвоведение*, № 5, 1953.
263. *А. П. Виноградов.* Геохимия изотопов.— *Вестник АН СССР*, № 5, 1954.
264. *J. K. Kaplan, K. O. Emery, S. C. Rittenberg.* The distribution and isotopic abundance of sulphur in recent marine sediments of Southern California.— *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 27, № 4, 1963.
265. *K. Buch, H. Harvey, H. Wattenberg, S. Grippenberger.* Über das Kohlensäuresystem im Meerwasser.— *Rapp. et Procverb. du Cons. petmitern.*, 67, Copenhagen, 1932.
266. *K. Buch.* Boric acid in sea water and its effect on the carbon dioxide equilibrium.— *Nature*, № 131, 1933.
267. *H. Wattenberg.* Kalzium Karbonat und Kohlensäuregehalt des Meerwassers.— *Wiss. Ergebn. Deut. Atlant. Exp. Meteor.*, 8, 1933.
268. *В. М. Гортиков, Н. Ф. Соловьева.* Щелочность природных вод.— *Труды Гос. гидрол. ин-та*, вып. 3, 1936.
269. *В. М. Гортиков, Т. Б. Форш.* Карбонатная щелочность природных вод и ее определение.— *Труды Гос. гидрол. ин-та*, вып. 3, 1936.
270. *Е. Я. Роде.* Кислородные соединения марганца. М., Изд-во АН СССР, 1952.
271. *D. Goldberg, G. O. S. Arrhenius.* Chemistry of Pacific pelagic sediments.— *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 13, № 2-3, 1958.
272. *С. В. Бруевич, Е. З. Кулик.* О причинах понижения щелочного резерва грунтовых растворов глубоководных океанских осадков.— *Геохимия*, № 4, 1967.
273. *Е. Д. Зайцева.* Обменный аммоний в осадках Тихого океана.— *Докл. АН СССР*, 3, № 1, 1956.
274. *В. Г. Дацко.* Органическое вещество в водах южных морей СССР. М., Изд-во АН СССР, 1959.

275. *Е. А. Романкевич, П. Л. Безруков, А. П. Лисицын, Н. С. Скорнякова.* Современное осадкообразование в северной части Тихого океана.— Сб. «Современные осадки морей и океанов». М., Изд-во АН СССР, 1961.
276. *Е. А. Романкевич.* Органическое вещество в поверхностном слое осадков западной части Тихого океана.— Сб. «Океанологические исслед.», № 5, 1962.
277. *В. Г. Богоров.* Биологическая структура океана.— Докл. АН СССР, 128, № 4, 1959.
278. *Н. М. Вихренко.* Содержание и состав органического вещества в осадках северной части Атлантического океана.— Сб. «Материалы конференции по результатам океанологических исследований в Атлантическом океане». Калининград, 1967.
279. *Н. М. Страхов.* Известково-доломитовые фации современных и древних водоёмов.— Труды Ин-та геол. наук АН СССР, серия геол., вып. 124, № 45, 1951.
280. *В. С. Крамбейн, Р. М. Гаррелс.* Происхождение и классификация химических осадков в зависимости от рН и окислительно-восстановительных потенциалов.— В кн. «Термодинамика геохимических процессов». М. ИЛ, 1960.
281. *R. A. Berner.* Distribution of sulfur in some sediments from the Gulf of California.— J. Marine Geology, 1, 1964.
282. *А. Е. Ферман.* Геохимия, т. IV, Л., Госхимтехиздат, 1939.
283. *А. П. Виноградов.* Геохимия редких и рассеянных элементов в почвах. М., Изд-во АН СССР, 1957.
284. *А. П. Виноградов.* Геохимия живого вещества. М., Изд-во АН СССР, 1932.
285. *М. Г. Валяшан.* Геохимические закономерности формирования месторождений калийных солей. М., Изд-во МГУ, 1962.
286. *М. А. Ратеев.* Закономерности размещения и генезиса глинистых минералов в современных и древних морских бассейнах. М., «Наука», 1964.
287. *Б. Б. Полянов.* Кора выветривания.— Избр. труды. М., Изд-во АН СССР, 1956.
288. *А. В. Николаев.* Калий в природных водах и механизм диффузионного рассеяния элементов.— Изв. СФХА, 17, 1949.
289. *А. И. Дзэнс-Литовский, Н. Н. Дзэнс-Литовская.* Калий в минеральных озерах.— Бюлл. Ин-та галургии, № 8, 1939.
290. *О. В. Шишкина.* К определению интенсивности обмена химическими элементами на границе раздела придонные воды — морские осадки.— Сб. «Химические процессы в морях и океанах». М., «Наука», 1966.
291. *О. А. Алексин.* Общая гидрохимия. Л., Гидрометиздат, 1948.
292. *В. И. Лебедев.* К седиментационно-диагенетической теории образования хлоридно-кальциевых вод.— Вестник Ленингр. Гос. ун-та, серия геол. и геогр., № 6, вып. 1, 1966.
293. *А. Н. Бунеев.* Основы гидрохимии минеральных вод осадочных отложений. М., Изд-во мед. литер., 1956.
294. *К. К. Гедройц.* Химический анализ почв.— Избр. соч., т. 2. М., Сельхозгиз, 1955.
295. *Е. Н. Гапон.* Количественные законы и учение о поглотительной способности почв.— Химизация социалистического земледелия, № 11-12, 1932.
296. *Е. Н. Гапон.* Адсорбция ионов и молекул коллоидной фракцией почв и строение почвенных коллоидов.— Сб. «Почвенный поглощающий комплекс и вопросы земледелия». М., Изд. ВАСХНИЛ, 1937.
297. *Т. Ф. Антипова-Каратаева, И. Н. Антипов-Каратаев.* Закономерности катионного обмена в почвах и растворах смесей нейтральных солей.— Коллоидный ж., 5, вып. 5, 1939.
298. *Б. П. Никольский.* Методы исследования адсорбции почвами из растворов.— Сб. «Современные методы исследования физико-химических свойств почв», т. 4, вып. 3. М.— Л., Изд-во АН СССР, 1948.
299. *М. А. Хачванкян.* Комплекс адсорбированных на глине катионов в равновесии с некоторыми типами природных вод.— Гидрохим. материалы, 14, 1948.

300. С. А. Щукарев, О. М. Косман. К теории материковых солевых озер. 1. Содообразование путем обменной адсорбции.— Сб. «Физико-химия минеральных вод и лечебных грязей». М., Биомедгиз, 1937.
301. С. А. Щукарев, С. А. Пастак. К теории материковых солевых озер. 2. Сульфатообразование путем обменной адсорбции.— Сб. «Физико-химия минеральных вод и лечебных грязей». М., Биомедгиз, 1937.
302. Г. Л. Стадинов. Глинистые породы. М., Изд-во АН СССР, 1957.
303. Е. Д. Зайцева. Обменные катионы осадков Черного моря.— Труды Ин-та океанол. АН СССР, 65, 1962.
304. В. А. Приклонский, Н. А. Окнина. Предварительные данные об инженерно-геологическом изучении четвертичных илов северо-западной части Черного моря.— Труды Лаб. гидрогеол. проблем АН СССР, 15, 1957.
305. В. У. Пчелкин. Фиксация калия в почвах в зависимости от содержания в них органического вещества и коллоидной части.— Вестн. с.-х. науки. Удобрение, агротехника и агропочвоведение, № 1, 1941.
306. И. Н. Антипов-Каратаев, Г. М. Кадер. О природе поглощения ионов глинами и почвами.— Коллоидный ж., 9, № 2, 1947.
307. Н. И. Горбунов. Поглонительная способность почв и ее природа. М., ОГИЗ — Сельхозгиз, 1948.
308. Н. И. Горбунов. Высокодисперсные минералы и методы их изучения. М., Изд-во АН СССР, 1963.
309. Г. Ю. Бутузова. Глинистые минералы в осадках восточной части Черного моря.— Изв. АН СССР, серия геол., № 6, 1960.
310. С. D. Hodgman, R. C. Weast, S. M. Selby. Handbook of chemistry and physics. The Chemical Rubber Publ., Cleveland, 1961.
311. В. А. Чернов. О диффузии ионов  $\text{NO}_3$  и  $\text{Cl}$  в почвах.— Труды Всес. ин-та удобрений и агротехники, вып. 7, 1935.
312. В. А. Чернов. Количественные закономерности диффузии анионов в почвах.— Труды Почв. ин-та им. В. В. Докучаева, 20, 1939.
313. В. А. Приклонский, Н. А. Окнина. К вопросу о диффузии солей в глинистых породах.— Труды Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР, 22, 1959.
314. Н. П. Затевацкая. Поровые воды глинистых пород и их роль в формировании подземных вод. М., Изд-во АН СССР, 1963.
315. Н. П. Затевацкая. Гидрогеохимические условия, процессы диффузии солей и осмоса в глинистых породах.— Сб. «Инженерно-геологические свойства пород и вопросы литогенеза». М., «Наука», 1966.
316. E. K. Duursma. Molecular diffusion of Radioisotopes in interstitial waters of sediments.— In «Symposium on the Disposal of Radioactive wastes into seas, oceans and surface waters», IAEA, Vienna, 1966
317. V. M. Mikkelsen. The salinity of the water contained in brackish water sediments compared with the content of diatoms and other organisms in the same sediments.— Bull. Geol. Soc. Denmark, 13, 1956.
318. А. В. Лыков. Теория теплопроводности. М., Гостехтеоретиздат, 1952.
319. Е. Янке, Ф. Эмде. Таблицы функций. М., Физматгиз, 1959.
320. Е. М. Емельянов, В. Д. Чумаков. Некоторые данные по изучению иловых вод Мраморного и Средиземного морей.— Докл. АН СССР, 143, № 3, 1962.
321. T. Fellenberg. Untersuchungen über das Vorkommen von Iod in der Natur.— Mitteilung, Biochem. Z., 152, 1924.
322. T. Fellenberg. Über der Kreislauf des Iods.— Ergebnisse der Physiologie, 29, 1930.
323. А. М. Васильев. Содержание брома в воде Японского моря.— Ж. прикл. химии, 10, вып. 7, 1937.
324. Э. Д. Гольдберг. Геохимия моря.— Сб. «Геохимия литогенеза». М., 1963.
325. Б. А. Скопинцев Л. А. Михайловская. Иод в воде Белого моря.— Труды Гос. океаногр. ин-та, 3, вып. 3, 1933.
326. L. Winkler. Der Bromid-Iodgehalt des Meerwassers.— Z. angew. Chem., 29, № 1, 1916.
327. A. Cameron. A note on the relative chlorine, bromine and iodine content in the waters of the Strait of Georgia.— B. C. Contrib. to Can. Biol. N. S. J., № 5, 1922.

328. *F. W. Clarke*. Data on Geochemistry.— Bull. 770. U. S. Geol. Surv. Washington, 1924.
329. *T. G. Thompson, H. J. Taylor*. Determination and occurrence of fluorides in sea water.— Ind. End. Chem. Anal. Ed., 5, № 1, 1933.
330. *H. Wattenberg*. Zur Chemie des Meerwassers uber die in Spuren vorkommenden Elemente.— Z. anorg. allg. Chem., 251, № 1, 1943.
331. *E. J. Conway*. Mean geochemical data in relation to oceanic evolution.— Proc. Roy. Irish. Acad., 48, 1942—1943.
332. *F. Heide, J. Kalding*. Der Halogengehalt des sea wassers.— Naturwiss., 41, 1954.
333. *T. J. Shaw, L. H. N. Cooper*. The state of iodine in sea water.— Nature, 180, № 4579, 1957.
334. *T. J. Shaw, L. H. N. Cooper*. Oxidised iodine in sea water.— Nature, 182, № 4630, 1958.
335. *K. Sugawara, K. Terada*. Iodine distribution in the western Pacific Ocean.— J. Earth Sci. Nagoya Univ., 5, № 2, 1957.
336. *K. Sugawara, K. Terada*. Oxidized iodine in sea water.— Nature, 182, № 4630, 1958.
337. *R. A. Barkley, T. G. Thompson*. Iodate-iodine and total iodine content of sea water.— Preprints Intern. Oceanogr. Congr. Amer. Ass. for the advancement of science. Washington, 1959.
338. *R. A. Barkley, T. G. Thompson*. The total iodine and iodate—iodine content of sea water.— Deep-Sea Res., 7, 1, 1960.
339. *L. G. Sillen*. Physical Chemistry of Sea Water.— Oceanography. New York, 1961.
340. *G. A. Dean*. The iodine content of some New Zealand drinking water with a note on the contribution from sea spray to the iodine in rain.— New Zealand J. Sci., 6, 1963.
341. *D. Goldberg*. The oceans as a chemical system.— In «The Sea», vol. 2. New York—London, Interscience Publishers, 1963.
342. *R. Greenhalgh, J. P. Riley*. Occurrence of abnormally high Fluoride concentrations of depth in the Oceans.— Nature, 197, № 4865, 1963.
343. *Е. С. Бурксер, В. В. Бурксер*. Определение иода и брома в атмосферном воздухе при их совместном присутствии.— Ж. прикл. химии, 10, № 12, 1937.
344. *Е. С. Бурксер, В. В. Бурксер*. Аэрохимические исследования на Украине.— Труды Ин-та геол. наук АН УССР, 1951.
345. *Е. С. Бурксер, В. В. Бурксер, Н. Капустин, В. Карповский*. Опыт исследования некоторых малых составных частей воздуха на побережье Черного и Азовского морей.— Сб. «Академику В. И. Вернадскому». Л., Изд-во АН СССР, 1936.
346. *H. Godard, W. Seyer*. The determination of sodium chloride content of air.— Trans. Roy. Soc. of Canada. Sec. 111, 30, 1936.
347. *H. Woodrow*. Preliminary report on a study of atmospheric Chlorides. Monthly Weather Rev., 65, 147.— Meteorolog. Zs., 54, 1937.
348. *E. Eriksson*. Composition of atmospheric precipitation. II Sulfur, chloride, iodine compounds.— Tellus, 4, № 4, 1952.
349. *J. Mijake, S. Tsunogai*. Evaporation of iodine from the Ocean.— J. Geophys. Res., 68, № 13, 1963.
350. *Б. А. Скопинцев*. Об иодосодержащих водорослях.— Труды Гос. океаногр. ин-та, 3, вып. 3, 1933.
351. *С. В. Бруевич, А. В. Трофимов, А. Н. Гартман*. Содержание иода в водорослях Белого моря и Мурманского побережья.— Труды Гос. океаногр. ин-та, 3, вып. 3, 1933.
352. *R. Klement*. Die anorganische Skelettsubstanz, Ihre Zusammensetzung, natürliche und künstliche Bildung.— Naturwiss., 26, 1938.
353. *А. П. Виноградов*. Химический элементарный состав организмов моря, ч. III Труды Биогехим. лаб. АН СССР, 6, 1944.
354. *E. M. Low*. Iodine and bromine in Spondes.— J. Mar. Res., 8, 1949.
355. *A. P. Vinogradov*. Elementary chemical composition of marine organisms. New Haven, 1953.

356. *T. J. Shaw*. Halogens. New York — London, Academic Press., 1962.
357. *С. В. Бруевич*. О солевом составе вод Мирового океана и его изменении во времени.— *Океанология*, 5, вып. 2, 1965.
358. *Л. С. Селиванов*. Геохимия и биогеохимия рассеянного брома. Сообщение 4.— Труды Биогеохим. лаб. АН СССР, 7, 1944.
359. *Л. С. Селиванов*. О происхождении хлора и брома в соляной массе океана.— *Бюлл. вулканол. ст. на Камчатке*, № 11, 1947.
360. *E. S. Schepherd*. Note on the fluorine content of Rocke and Oceanbottom Samples.— *Am. J. Sci.*, № 2, 1940.
361. *F. W. Barth*. On the geochemical cycle of fluorine.— *J. Geology*, 55, № 5, 1947.
362. *S. Koritnig*. Ein Beitrag zur geochemie des Fluor.— *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1, № 2, 1951.
363. *К. У. Корренс*. Геохимия галогенов.— Сб. «Физика и химия Земли». М., ИЛ, 1958.
364. *R. H. Seraphim*. Some aspects of the Geochemistry of fluorine.— Thesis Massachusetts Institute of Technology, 1951.
365. *Л. А. Гуляева, Е. С. Иткина*. О миграции галогенов в осадочных породах. Сб. «Химия земной коры».— Труды Геохимической конференции, посвященной столетию со дня рождения В. И. Вернадского, т. II, М., Изд-во АН СССР, 1964.
366. *J. W. Winchester, R. A. Duce*. Geochemistry of iodine, bromine and chlorine in the air-sea-sediment system.— Symposium of marine Geochemistry Graduate School of oceanography University of Rhode Island Occasional. Publ., № 3, 1965.
367. *F. T. Manheim*. Interstitial water studies on small core samples, deep sea drilling project.— Leg 1 Initial Reports of the Deep Drilling Project, 1, Washington, 1969.
368. *H. Hottedahl*. Geology and paleontology of Norwegian sea botom cores.— *J. Sediment. Petrol.*, 29, № 1, 1959.
369. *А. П. Виноградов*. О хлорбромном коэффициенте природных вод.— Докл. АН СССР, 44, № 2, 1944.
370. *А. П. Виноградов*. Рассеянные химические элементы в подземных водах разного происхождения (о значении коэффициента пропорциональности).— Труды Лаб. гидрогеол. проблем АН СССР, 1, 1948.
371. *П. Л. Безруков*. Осадки северной и центральной частей Индийского океана.— Труды Ин-та океанол. АН СССР, 64, 1964.
372. *А. П. Лисицын*. Осадкообразование в южных частях Тихого и Индийского океанов.— Международный геологический конгресс. 21 сессия. Доклады Советских геологов. Проблема 10. Морская геология. М., Изд-во АН СССР, 1960.
373. *А. П. Лисицын, П. Л. Безруков, В. П. Петелин, Н. С. Скорнякова*. Карта современных осадков Мирового океана.— Сб. «Современные осадки морей и океанов». М., Изд-во АН СССР, 1961.
374. *G. Arrhenius*. Significance of carbonate stratification in pelagic deposits.— *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 65, 1954.
375. *А. Б. Бектуров, А. Л. Мазурова, А. И. Мун*. К вопросу о поведении иода, брома и фтора в процессе осадконакопления в водоемах.— *Вестник АН Каз. ССР*, № 2, 1967.
376. *Л. А. Гуляева*. Содержание хлора в осадочных породах девона.— Докл. АН СССР, новая серия, 30, № 6, 1951.
377. *Л. А. Гуляева*. Иод в осадочных породах девона.— Докл. АН СССР, новая серия, 80, № 5, 1951.
378. *Л. А. Гуляева, Е. С. Иткина*. Галогены в морских и пресноводных осадках.— *Геохимия*, № 6, 1962.
379. *Е. С. Иткина*. Распространение иода и брома в отложениях угленосного горизонта Саратовского Поволжья.— Докл. АН СССР, 101, № 3, 1955.
380. *Е. С. Иткина*. Иод и бром в палеозойских отложениях некоторых нефтеносных районов 2-го Баку.— Труды Ин-та нефти, 9, 1958.
381. *В. В. Красициева*. Гидрогеохимия хлора и брома. М., «Наука», 1968.

382. А. Б. Ронов, К. В. Горшкова, Г. А. Корзина, В. М. Ратынский. Иод в девонских осадочных породах Туймазинского нефтеносного района.— Докл. АН СССР, 105, № 2, 1955.
383. В. И. Садиков. Содержание иода и фтора в организме.— Природа, № 3, 1939
384. А. В. Трофимов. О формах иода в морских водорослях.— Труды Гос. океаногр. ин-та, 3, вып. 3, 1933.
385. В. О. Мохнач. Соединения иода с высокополимерами, их антисептические и лечебные свойства. М., Изд-во АН СССР, 1962.
386. А. П. Виноградов. Происхождение иода и брома в нефтеносных водах.— Докл. АН СССР, 1, № 4, 1934.
387. В. В. Данилова. К содержанию фтора в породах.— Труды Биогеохим. лаб. АН СССР, 9, 1949.
388. Е. С. Иткина. К геохимии фтора в осадочных породах.— Сб. «Геохимия и гидрохимия нефтяных месторождений». М., Изд-во АН СССР, 1963.
389. А. Е. Ферсман. Геохимия, т. 1. Л., Госхимтехиздат, 1934.
390. Г. С. Коновалов, О. С. Огурцова. Фтор в речных водах.— Гидрохим. материалы, 29, 1959.
391. Э. А. Базилевич. Распределение галогенов в озерах центрального Казахстана. Автореферат диссертации. Алма-Ата, Казахский Гос. ун-т им. С. М. Кирова, 1965.
392. Н. В. Тагеева. Фтор и бор в природных водах и их связь с нефтяными месторождениями.— Докл. АН СССР, 34, № 4-5, 1942.
393. В. И. Садиков. Биохимия фтора.— Природа, № 12, 1937.
394. Н. Bredemann. Biochemie und Physiologie des Fluors. Berlin, 1951.
395. Сб. «Химия фтора». М., ИЛ, 1948.
- 395a. О. V. Shishkina. Determination of Fluorine.— Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project., 6, Feb, 1971, p. 847—849.
396. М. Г. Валяшко. Основные химические типы вод и их формирование.— Докл. АН СССР, 102, № 2, 1955.
397. М. Г. Валяшко. О роли морской воды в формировании химического состава природных вод осадочной толщи.— Геохимия, № 2, 1962.
398. А. Н. Бунеев. К вопросу о происхождении основных типов минеральных вод в осадочной толще.— Докл. АН СССР, 45, № 6, 1944.
399. М. Е. Альтовский. Формирование химического состава глубоких высокоминеральных подземных вод и рассолов.— Информ. бюлл. ВСЕГИНГЕО, № 2, 1957.
400. В. Ф. Дерпгольц. Гидрохлоросфера — планетарный первоисточник природных вод из различных оболочек Земли. IV совещание по астрогеологии. Тезисы докл. Изд-во географического об-ва СССР, 1962.
401. В. Ф. Дерпгольц. Гидросфера и хлор.— Литология и полезные ископаемые, № 1, 1963.
402. А. М. Овчинников. Минеральные воды. М., Госгеоллиздат, 1947.
403. А. П. Виноградов. Введение в геохимию океана. М., «Наука», 1967.
404. А. И. Силин-Бекмурин. Формирование подземных вод северо-востока Русской платформы.— Труды Лаб. гидрогеол. проблем АН СССР, 4, 1949.
405. П. Н. Палей. О генезисе глубинных рассолов.— Труды Лаб. гидрогеол. проблем АН СССР, 3, 1948.
406. В. А. Сулин. Воды нефтяных месторождений в системе природных вод. М.— Л., Гостоптехиздат, 1946.
407. Н. В. Тагеева. Экспериментальные исследования по изучению происхождения пластовых хлоридных щелочноземельно-натриевых рассолов.— Сб. «Вопросы изучения подземных вод и инженерно-геологических процессов». М., Изд-во АН СССР, 1955.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие . . . . .	5
Введение . . . . .	7

### Раздел первый

#### МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛ ИССЛЕДОВАНИЯ

Глава I. Методы получения иловых вод . . . . .	13
Глава II. Методы анализа иловых вод . . . . .	25
§ 1. Определение элементов основного солевого состава иловых вод . . . . .	27
§ 2. Определение иода и фтора в иловых водах . . . . .	30
Глава III. Методы анализа морских осадков . . . . .	32
§ 1. Определение хлора, брома, иода и фтора . . . . .	32
§ 2. Измерение активной реакции и окислительно-восстановительного потенциала . . . . .	34
Глава IV. Материал исследования . . . . .	35

### Раздел второй

#### ТИПЫ ВОД, ФОРМИРУЮЩИХСЯ В ПРОЦЕССЕ ДИАГЕНЕЗА В МОРСКИХ И ОКЕАНИЧЕСКИХ ОСАДКАХ

Глава V. Иловые воды океана . . . . .	44
§ 1. Иловые воды глинистых окисленных илов типа красных глин (на примере Тихого, Атлантического и Индийского океанов) . . . . .	45
1. Некоторые данные о характере осадков . . . . .	45
2. Основной химический состав иловых вод . . . . .	48
а) Иловые воды поверхностного слоя осадков Тихого, Атлантического и Индийского океанов . . . . .	48
б) Изменения иловых вод по вертикали . . . . .	49
§ 2. Иловые воды известковых илов (на примере Тихого и Атлантического океанов и Средиземного моря) . . . . .	64
1. Некоторые данные о характере осадков . . . . .	64
2. Основной химический состав иловых вод . . . . .	65
а) Иловые воды поверхностных осадков . . . . .	65
б) Изменение иловых вод по вертикали . . . . .	71
§ 3. Иловые воды глинистых восстановленных илов (на примере северо-западной части Тихого океана и открытой части Охотского моря) . . . . .	73
1. Некоторые данные о характере осадков . . . . .	73
2. Основной химический состав иловых вод и изменение его по вертикали . . . . .	74
§ 4. Иловые воды диатомовых и глинисто-диатомовых илов (районы больших глубин океана, желобов, впадин и котловин) . . . . .	77

Глава VI. Иловые воды хлоридно-щелочного типа (на примере окраинных впадин, окраинных районов открытых морей и морей внутриконтинентальных) . . . . .	87
§ 1. Иловые воды хлоридно-щелочного типа в осадках дальневосточных морей . . . . .	87
1. Общие данные о характере осадков. . . . .	87
2. Основной химический состав иловых вод и изменение его по вертикали. . . . .	91
а) Иловые воды хлоридно-щелочного типа в осадках окраинных впадин Охотского моря и в осадках окраинных желобов океана . . . . .	91
б) Иловые воды хлоридно-щелочного типа прибрежных осадков Охотского и Берингова морей . . . . .	98
§ 2. Иловые воды окраинной части Аравийского моря . . . . .	99
§ 3. Иловые воды хлоридно-щелочного типа в верхней толще осадков Черного, Азовского и других морей . . . . .	101
Глава VII. Иловые воды хлоридно-натрий-кальциевого типа (на примере Черного моря) . . . . .	103
§ 1. Некоторые данные о характере и физико-химических показателях толщи четвертичных осадков . . . . .	104
§ 2. Основной химический состав иловых вод и особенности его изменений по вертикали . . . . .	110

Раздел третий

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ  
ОСНОВНОГО ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ИЛОВЫХ ВОД**

Глава VIII. Процессы метаморфизации иловых вод . . . . .	123
§ 1. Редукция сульфатов в иловых водах в связи с распределением в осадках органического вещества . . . . .	123
§ 2. Процессы преобразования щелочного резерва и связанные с этим явления . . . . .	133
§ 3. Общие закономерности распределения величин щелочного резерва и содержания аммония в иловых водах Мирового океана . . . . .	138
§ 4. Общие закономерности распределения катионов в иловых водах океана . . . . .	143
§ 5. Закономерности преобразования катионов в иловых водах внутриконтинентальных морей (на примере Черного моря) . . . . .	154
Глава IX. Роль процессов диффузии в метаморфизации химического состава иловых вод . . . . .	170
§ 1. Некоторые сведения о диффузии и ее роли в миграции ионов в водах осадочных пород, почв и морских илов . . . . .	170
§ 2. Экспериментальное определение коэффициентов диффузии ионов хлора в морских осадках . . . . .	175
§ 3. Расчет распределения по вертикали концентрации хлора в иловых водах толщи четвертичных осадков Черного моря . . . . .	184
§ 4. Модельные исследования, имитирующие условия <i>in situ</i> . . . . .	186

Раздел четвертый

ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ, МИГРАЦИИ  
И НАКОПЛЕНИЯ ГАЛОГЕНОВ В ИЛОВЫХ ВОДАХ  
И ОСАДКАХ РАЗНОГО ТИПА

Глава X. Особенности распределения хлора в иловых водах глубоководных и окраинных областей океана и внутриконтинентальных морей	190
Глава XI. Распределение и накопление брома в иловых водах разного типа	193
Глава XII. Иод в осадках и иловых водах . . . . .	196
§ 1. Распределение иода в осадках . . . . .	196
§ 2. Распределение и накопление иода в метаморфизированных иловых водах . . . . .	198
Глава XIII. Фтор в осадках и иловых водах . . . . .	200
§ 1. Распределение фтора в глубоководных осадках океана и внутриконтинентального моря . . . . .	200
§ 2. Некоторые данные о накоплении фтора в фосфатном материале. . . . .	201
§ 3. Распределение фтора в иловых водах и перераспределение его в процессе диагенеза. . . . .	203
Заклочение . . . . .	205
Литература . . . . .	210

Ольга Васильевна Шишкина

ГЕОХИМИЯ МОРСКИХ И ОКЕАНИЧЕСКИХ ИЛОВЫХ ВОД

Утверждено к печати Институтом океанологии им. П. П. Ширшова Академии наук СССР

Редактор Н. И. Попов      Редактор издательства В. М. Орлов      Художник Э. Л. Эрман  
Художественный редактор Н. Н. Власик      Технический редактор А. М. Сатарова

Сдано в набор 11/XI 1971 г.      Подп. к печ. 8/II 1972 г.      Формат 60×90<sup>1</sup>/<sub>16</sub>.      Бумага № 2.  
Усл. печ. л. 14,25.      Уч.-изд. л. 14,5.      Тираж 1100.      Т-03816.      Тип. зак. 3027.

Цена 1 р. 20 к.

Издательство «Наука». Москва, К-62, Подсосенский пер., 21

2-я типография издательства «Наука». Москва Г-99, Шубинский пер., 10

### ОПЕЧАТКИ

Страница	Строка	Напечатано	Должно быть
59	5 столбец		
	6 св.	10,2	10,3
	8 св.	10,8	10,9
62	6 столбец		
	15 св.	7,2	7,3
100	14 св.	2,19	2,9
154	4 св.	8—9%	8—9 <sup>0</sup> / <sub>00</sub>
187	Подпись к рис. 23	влажность (—)	влажность (—)

Заказ 3027

155

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»